

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

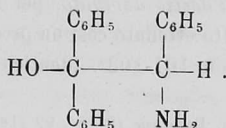
Per quanto concerne invece l'azione delle basi, non è facile darne una interpretazione completa: a una decomposizione elettrolitica del sale, con liberazione della base, che si deporrebbe sul catodo [come ho supposto nel caso dello zinco ⁽¹⁾], in questo caso non può evidentemente pensarsi. In quanto le variazioni della f. e. m. corrispondono a una diminuzione della massa attiva dell'H₂, esse accennano a una diminuzione nell'attività del nero di platino come trasportatore di idrogeno, e l'effetto perciò sarebbe da ravvicinarsi agli « avvelenamenti » dei metalli colloidali ⁽²⁾, processi, del resto, assai oscuri nel loro meccanismo, ma dove in ogni caso ha una parte assai importante l'assorbimento superficiale. Poichè nell'assorbimento dei sali da parte delle superficie solide spesso la parte basica viene più assorbita della acida (valga ad es. il noto caso dell'Mn O₂), è concepibile che anche in questo caso sia assorbita soprattutto la base libera.

Ma questo fenomeno potrà essere pienamente apprezzato solo in correlazione cogli studi che ho in corso sull'influenza delle basi sui potenziali elettrodici dei metalli; in questa Nota mi basta di aver reso noto il fatto sperimentale.

Mi è grato di ringraziare lo studente signor Di Giorgio, della cui zelante opera mi sono valso nella esecuzione delle misure sperimentali.

Chimica. — Sulla costituzione del trifenil-ammino-etil-alcool ottenuto per azione della luce ⁽³⁾. Nota di LYDIA MONTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nella Nota IX ⁽⁴⁾ *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce* il prof. Paternò descrisse un composto della formula C₂₀ H₁₉ ON che ottenne per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e benzilammina. Per analogia con altre simili reazioni, ammise allora che questo composto si fosse formato per condensazione enolica fra il gruppo CO del benzofenone e il gruppo CH₂ della benzilammina, e che avesse la costituzione di trifenil-ammino-etil-alcool:



⁽¹⁾ loc. cit.

⁽²⁾ Cfr. Leblanc, *Die elektr. Kräfte der Polarisation*, Halle, 1910, (39).

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽⁴⁾ *Gaz. Ch. It.*, 44 (1) 247 (1914).

Siccome prima di allora questa sostanza non era stata ottenuta per altra via, non era inutile cercare di dimostrarne la costituzione. Perciò il prof. Paternò mi dette un campione di tale sostanza perchè cercassi di trasformarla in qualche corpo noto. La via migliore mi sembrò la eliminazione dell'azoto per mezzo dell'acido nitroso, perchè in tal modo avrebbe dovuto ottenersi il trifenil-glicol di Gardeur ⁽¹⁾ o qualche suo prodotto di trasformazione che fosse conosciuto.

Gr. 2 di sostanza si disciolgono in circa 25 cc. di acido acetico: se alla soluzione raffreddata si aggiungono circa 2 gr. di nitrito sodico sciolto in poca acqua, subito si svolgono bollicine gassose. Il miscuglio limpido di color giallo chiaro si fa bollire finchè non si vedono più vapori nitrosi; poi si aggiunge acqua e si lascia raffreddare: si deposita una sostanza bianco-giallastra voluminosa che si fa cristallizzare più volte da alcool bollente.

La sostanza così purificata si presenta allora in aghetti bianchi fusibili a 134-136°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza	gr. 0,2730;	CO ₂	gr. 0,8775;	H ₂ O	gr. 0,1468
Donde %	Trovato	C	87,66	H	5,90

I risultati analitici conducono dunque alla formula G₂₀ H₁₆ O per la quale si calcola.

C	88,23	H	5,88
---	-------	---	------

Questa sostanza in tutte le sue proprietà è identica a quel prodotto di disidratazione del trifenil-glicol ottenuto allo stato impuro da Klingermann ⁽²⁾ e studiato poi da Delacre ⁽³⁾, da Collet ⁽⁴⁾ e da Biltz ⁽⁵⁾.

Il prof. Paternò e Forlì-Forti ⁽⁶⁾ l'ottennero pure riscaldando con alcool in tubi chiusi a 200° il monoacetato del trifenil-glicol, preparato per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone ed acetato di benzile.

Ho potuto confermare che la sostanza da me preparata è veramente identica a tale prodotto di disidratazione del trifenil-glicol, facendone, col metodo descritto da Biltz, *l'acetil derivato*, per riscaldamento con anidride acetica ed acetato sodico. Ho ottenuto così un prodotto, che cristallizzato da acido acetico diluito, fonde a 101-103°, identico a quello descritto da Biltz

⁽¹⁾ Gardeur, Bl. de l'Acad. Belgique (3) 54, 92 (1897).

⁽²⁾ Klingermann A., 275, 88 (1893).

⁽³⁾ Delacre, Bl. (3) 15, 889 (1896).

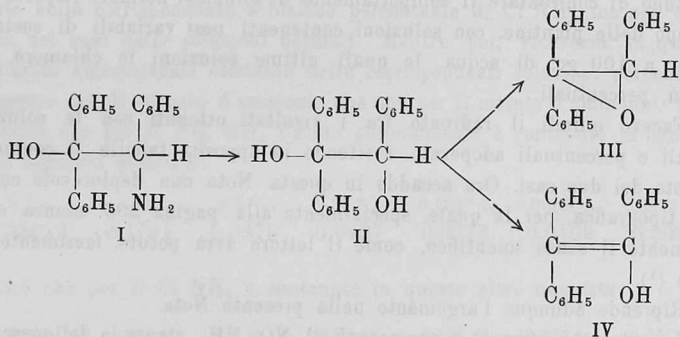
⁽⁴⁾ Collet, Bl. (3) 15, 22 (1896).

⁽⁵⁾ Biltz, B. 26, 1957 (1893) e A. 296, 242 (1897).

⁽⁶⁾ Paternò e Forlì-Forti, Gaz. Ch. It., 40 (2) 332 (1910).

e identico a quello che il prof. Paternò aveva preparato dal mono-acetato del trifetil-glicol riscaldandolo con cloruro di acetile in presenza di acido acetico.

La formazione di questo prodotto di disidratazione del trifetil-glicol sta a dimostrare che veramente la benzilammina per azione della luce reagisce col benzofenone in maniera analoga a quella con cui reagiscono l'alcool benzilico e l'acetato di benzile. Il gruppo CH_2 della benzilammina reagisce cioè col CO del benzofenone dando luogo ad una condensazione enolica. Soltanto ammettendo la formula (I) per il composto che si ottiene dalla benzilammina e benzofenone si può spiegare la formazione, da me osservata, del trifetil-glicol (II) e per esso del suo prodotto di disidratazione, sia esso da considerarsi come ossido di trifetil-etilene (III), sia come trifetil-vinilalcol (IV) (probabilmente, come fece notare il prof. Paternò, si tratta di un caso di tautomeria)



In successivi trattamenti della sostanza con nitrito sodico, ho provato a variare le condizioni di esperienza, facendo la reazione in presenza di acido acetico più o meno diluito, aggiungendo o no qualche goccia di acido solforico e facendo bollire più o meno a lungo. Ho sempre ottenuto la medesima sostanza fusibile a $134-136^\circ$; solo qualche volta ho potuto isolare dei prodotti secondari della reazione, ma in quantità così piccola da essere insufficiente per l'analisi.

Così potei separare un prodotto che, cristallizzato da molto alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi piccolissimi che fondono a $217-219^\circ$; forse è identico al mono-acetil-derivato del trifetil-glicol ottenuto dal prof. Paternò, per azione della luce sul miscuglio di benzofenone e acetato di benzile.

Altre volte ho potuto isolare una sostanza che cristallizza pure dall'alcool in magnifici aghetti bianchi splendenti che fondono a $232-233^\circ$; nell'insieme dei suoi caratteri sembra identica all'idrocarburo fusibile a 233° descritto da Biltz.

Ma non ho creduto necessario di continuare lo studio di questi prodotti secondari che nessun nuovo contributo avrebbero portato al problema che ho risolto con la identificazione della sostanza fusibile a 134-136°, tanto più che, colle esperienze sopra descritte, ho finito tutto il prodotto che avevo a disposizione e per averne dell'altro avrei dovuto aspettare molto tempo.

Fisiologia vegetale. — *Ancora sull'azione degli ammonio-composti sul germogliamento dell'Avena sativa.* Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In una mia precedente Nota comparsa nell'ultimo ottobre, io studiavo l'azione di soluzioni di nitrato di ammonio sull'*Avena sativa*. Parevami opportuno di confrontare il comportamento di soluzioni normali, rispetto allo sviluppo delle piantine, con soluzioni contenenti pesi variabili di sostanze riferiti a 100 gr. di acqua, le quali ultime soluzioni io chiamerò, per brevità, percentuali.

Facevo quindi il raffronto fra i risultati ottenuti con le soluzioni normali e percentuali adoperate, mettendo in apposite tabelle il contenuto in azoto dei due casi. Ora accadde in questa Nota una deplorabile confusione tipografica, per la quale, specialmente alla pagina 293, manca completamente il senso scientifico, come il lettore avrà potuto facilmente rilevare (1).

Riprendo adunque l'argomento nella presente Nota.

Le soluzioni normali e percentuali di $\text{NO}_3 \text{NH}_4$, stante la deliquescenza di questo sale, furono preparate rispettivamente sciogliendo in un litro di H_2O un peso di sale puro (Kahlbaum), un poco superiore al necessario. Venne stabilito il titolo della soluzione distillando da un dato volume l' NH_3 e titolando quest'ultima. Con la quantità d' H_2O calcolata, la soluzione stessa fu diluita per riportarsi alla esatta concentrazione normale e percentuale. Il contenuto quindi in azoto totale per il $\text{NO}_3 \text{NH}_4$ era, per ogni litro di soluzione normale, la seguente :

$\text{N}/_{50}$	$\text{N}/_{100}$	$\text{N}/_{200}$	$\text{N}/_{400}$	$\text{N}/_{800}$	$\text{N}/_{1600}$	$\text{N}/_{3200}$
0.5604	0.2802	0.1401	0.0700	0.0350	0.0175	0.0087

e per il Cl NH_4 l'azoto ammoniacale era :

$\text{N}/_{50}$	$\text{N}/_{100}$	$\text{N}/_{200}$	$\text{N}/_{400}$	$\text{N}/_{800}$	$\text{N}/_{1600}$	$\text{N}/_{3200}$
0.2802	0.1401	0.0700	0.0350	0.0175	0.0087	0.0043

(1) Il manoscritto di quella Nota era irto di correzioni e aggiunte; trovandomi nei mesi estivi in vacanza, le bozze furono restituite senza essere da me viste, d'onde la enorme confusione per cui alcuni periodi e tabelle furono saltati, ed altri posposti.