

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

**Matematica.** — *Sopra una classe d'equazioni a derivate parziali del 2° ordine, con un numero qualunque di variabili.*  
Memoria del Socio U. DINI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

**Chimica.** — *Azioni chimiche della luce.* Nota II del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Nella precedente comunicazione (1) intorno a questo argomento, abbiamo brevemente descritto alcune esperienze che si riferiscono alle reciproche trasformazioni che la luce determina fra gli alcoli ed i composti carbonilici del tipo aldeidico, chetonico o chinonico.

Nella presente nota tratteremo invece delle metamorfosi chimiche, che, per azione della luce, subiscono alcuni *derivati nitrici*. Anche questa volta le nostre esperienze ebbero per punto di partenza una vecchia osservazione da noi fatta a Roma nel 1886, quella cioè che riguarda l'azione dell'*alcol* sul *nitrobenzolo*, per cui si produce *anilina* ed *aldeide acetica* (2). In questo caso però la trasformazione rimane sempre incompleta, ed anche le prove fatte recentemente non ci dettero risultati migliori di quelle eseguite a Roma.

Intorno all'azione della luce sui composti organici contenenti il residuo dell'acido nitrico, non abbiamo potuto raccogliere finora un grande numero di osservazioni, ma, quasi a compensarci di molti tentativi infruttuosi, abbiamo trovato una reazione, che può essere messa alla pari con le più brillanti azioni fotochimiche che si conoscono.

Per procedere con ordine diremo anzitutto che l'alcol non esercita sempre, per influenza delle radiazioni luminose, quella azione riducente che noi abbiamo osservato impiegando il nitrobenzolo. L'*acido picrico*, ad esempio, anche dopo una prolungata esposizione alla luce di molti mesi (marzo-gennaio) rimane inalterato quasi del tutto. Non si produce aldeide e si formano piccole quantità di una materia nerastra amorfa.

#### COMPORAMENTO DELL'ALDEIDE O-NITROBENZOICA.

Il risultato brillante a cui s'è accennato più sopra, l'abbiamo avuto con questa sostanza. Partendo dalla supposizione che l'alcol potesse eserci-

(1) Questi Rendiconti. Vedi vol. X, pag. 92.

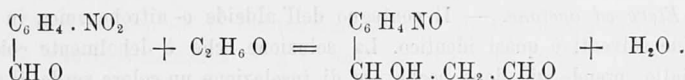
(2) Oltre ad altre sostanze, su cui ritorneremo fra breve. Questi Rendiconti 1886, II, pag. 256.

tare, per influenza della luce, un'azione riducente, abbiamo esposto l'o-nitrobenzaldeide al sole in soluzione alcoolica. Già dopo poche ore di insolazione si osserva che il liquido assume una colorazione verde e dopo due giorni, mentre questa aumenta di intensità, incominciano a deporsi dei cristalli bene sviluppati ma privi di colore. Colla separazione dei cristalli va scemando nuovamente il color verde della soluzione e quando la reazione è completa, il liquido ritorna giallo. I cristalli che fondono a 120-121° hanno la composizione.



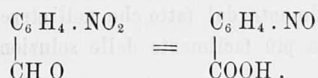
Essi non hanno colore, ma si sciolgono nei solventi con colorazione verde e fondono dando del pari un liquido verde smeraldo. L'alcool, nel cui seno si sono formati i detti cristalli, non contiene che tracce di aldeide acetica.

Tenendo conto di ciò, della formola e delle proprietà del nuovo composto, che sono quelle dei derivati nitrosilici, doveva sembrare probabile la seguente spiegazione del fenomeno. L'alcool riduce in questo caso il residuo nitrico a nitrosilico, ma l'aldeide che dovrebbe formarsi non resta libera, essa si unisce all'aldeide nitrosobenzoica per dare un composto di natura aldolica.



Le ulteriori esperienze ci insegnarono però ben tosto che questa interpretazione non è la vera: l'alcool non agisce per nulla come riducente, ne si forma aldeide acetica; l'aldeide o-nitrobenzoica è una sostanza, che alla luce si trasforma da sè, senza bisogno della presenza d'altri corpi.

La metamorfosi fondamentale è questa: l'o-nitrobenzaldeide, sotto l'influenza della luce, diventa *acido o-nitrosobenzoico*



La relativa esperienza si può fare nel seguente modo. Con una soluzione satura di aldeide o-nitrobenzoica nel benzolo si bagnano le pareti di un palloncino, che, per svaporamento del solvente, restano ricoperte in modo uniforme dei cristalli della sostanza sensibile. Esponendo il palloncino ben chiuso alla luce, si osserva che i cristalli a poco a poco perdono il loro colore giallo pallido e la loro trasparenza diventando verdastri ed in fine bianchi. Se, quando la trasformazione sembra completa (noi abbiamo esposto il pallone al sole dal 12 al 22 gennaio), si tratta a freddo il prodotto con benzolo, esso rimane quasi del tutto indisciolto, perchè l'acido o-nitrosobenzoico è assai poco solubile in questo solvente.

L'acido *o*-nitrosobenzoico è stato ottenuto pochi anni or sono da E. Fischer (1) per ossidazione del fenilossindolo; come si vedrà più avanti, la sua preparazione della *o*-nitrobenzaldeide può riuscire ora più vantaggiosa.

La reazione ora accennata ricorda la trasformazione dell'*o*-nitrobenzildenacetofenone in azzurro d'indaco ed acido benzoico per azione della luce, osservata da Engler e Dorant (2).

*o*-Nitrobenzaldeide in solventi indifferenti.

La metamorfosi dell'aldeide *o*-nitrobenzoica in acido *o*-nitrosobenzoico si compie ugualmente bene, ed è anzi più rapida, impiegando un'opportuno solvente, che non partecipi che reazione.

*Benzolo.* — La soluzione dell'aldeide in benzolo è così sensibile alla luce, che basta una mezz'ora di esposizione al sole perchè essa si riempia d'una polvere cristallina (3). La reazione avviene in modo così rapido e completo che essa può servire quale metodo di preparazione dell'acido *o*-nitrosobenzoico. Il prodotto, che è già puro per sè stesso, venne fatto cristallizzare dall'alcool. Esso ha la composizione e tutte le proprietà descritte da E. Fischer; anche noi trovammo che l'acido annerisce a 180° e che si scompone fra 205 e 210°. La sua soluzione alcoolica è colorata in verde smeraldo.

*Etere ed acetone.* — Il contegno dell'aldeide *o*-nitrobenzoica in questi due solventi è quasi identico. La soluzione, che è debolmente colorata in giallo, prende già dopo poche ore di insolazione un colore verde, il quale va aumentando mentre le pareti si ricoprono d'uno strato di materia cristallina. Col crescere del deposito cristallino sparisce poi la colorazione verde ed il liquido ritorna giallo. Essendo l'acido *o*-nitrosobenzoico assai poco solubile nell'etere e nell'acetone, tutto il prodotto resta aderente alle pareti del tubo, nel solvente non si trovano che piccole tracce d'una materia bruna.

La ragione perchè nel benzolo la trasformazione sembra avvenire più rapida, risiede probabilmente dal fatto che nell'etere e nell'acetone l'acido *o*-nitrosobenzoico forma più facilmente delle soluzioni soprasature.

*o*-Nitrobenzaldeide in alcool.

Il contegno dell'aldeide *o*-nitrobenzoica in soluzione alcoolica merita speciale menzione, perchè in questo caso invece dell'acido *o*-nitrosobenzoico si ottengono i rispettivi eteri composti. Il fatto per sè stesso non sarebbe

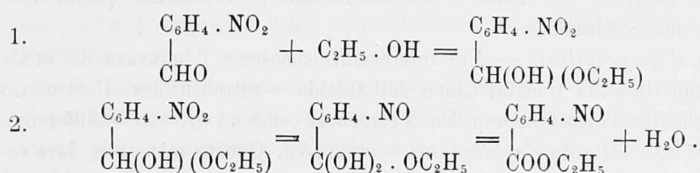
(1) Berichte vol. 29, pag. 2064.

(2) Ibid. vol. 28, pag. 2497.

(3) Questa trasformazione è così pronta, che è strano che non sia stata avvertita, tanto più che l'aldeide *o*-nitrobenzoica è oggetto di preparazione industriale. È probabile che il fatto sia stato osservato, ma non abbia ancora formato argomento di una speciale ricerca.

rimarchevole, ma lo diventa per la circostanza che l'acido o-nitrosobenzoico se viene esposto alla luce in presenza di alcool (etilico) nelle stesse condizioni, non si eterifica, come non lo fa l'acido o-nitrobenzoico. Naturalmente non possiamo escludere che in questi casi avvenga una lenta eterificazione, vogliamo solamente porre in evidenza il fatto che la trasformazione dell'aldeide o-nitrobenzoica in etere o-nitrosobenzoico si compie con una assai maggiore velocità.

La ragione di questo diverso contegno dell'aldeide o-nitrobenzoica, e dell'acido o-nitrosobenzoico, in presenza di alcool potrebbe ricercarsi nella formazione dell'alcoolato da parte della prima, alcoolato che verrebbe poi ossidato a spese dell'ossigeno del residuo nitrico. La reazione potrebbe effettuarsi secondo i seguenti schemi:



*Alcool etilico.* — Il comportamento dell'aldeide o-nitrobenzoica alla luce in soluzione alcoolica è già stato descritto più sopra. Vogliamo qui ancora aggiungere che la trasformazione non sembra essere mai completa nel senso che oltre all'etere etilico si produce anche l'acido o-nitrosobenzoico, il quale rimane disciolto nell'alcool. Esponendo in un tubo una soluzione di 1 gr. di aldeide o-nitrobenzoica in 20 c.c. d'alcool assoluto, si ottennero 0,7 gr. di etere. In un'altra esperienza invece con 10 gr. di aldeide in 200 di alcool etilico, esposti in un matraccio chiuso alla lampada, si ebbero soltanto 2,8 gr. di etere ed in questo caso v'era nel liquido oltre all'acido anche dell'aldeide o-nitrobenzoica inalterata. Può darsi però che sulla velocità di reazione abbia influenza anche lo spessore dello strato di soluzione che trovasi esposta alla luce.

Come s'è già accennato, i cristalli, che in questo modo si ottengono, non hanno colore, ma fondono, a 120-121°, in un liquido verde smeraldo. Essi hanno la composizione dell'*etere etilico dell'acido o-nitrosobenzoico*. Siccome questo composto non era ancora stato descritto, lo abbiamo preparato dall'acido o-nitrosobenzoico, passando pel sale argentario. Questo si ottiene agevolmente dalla soluzione ammoniacale, verde, dell'acido per trattamento con nitrato argentario; esso costituisce una polvere d'un colore verde pallido. La scomposizione doppia col ioduro etilico, si effettua già a freddo in soluzione alcoolica ed il prodotto, convenientemente purificato, fonde anch'esso a 120-121° ed ha tutte le proprietà del composto ottenuto per azione della luce.

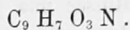
Vogliamo per ultimo aggiungere che se si lascia esposta all'azione della luce per molto tempo, tutta l'estate ad esempio, l'aldeide o-nitrobenzoica in soluzione alcoolica, i cristalli ora descritti si ridisciolgono e si formano altri prodotti, su cui ci riserbiamo di ritornare a suo tempo.

*Alcool metilico.* — L'andamento esteriore del fenomeno è assai simile a quello che si osserva coll'alcool etilico. Anche in questo caso dal liquido, che va acquistando una colorazione verde, si separano grossi cristalli privi di colore, che possono facilmente, lasciando tranquillo il tubo, raggiungere la lunghezza di 2 cm. Sono tavolette di aspetto rombico. La trasformazione anche coll'alcool metilico non è completa: da 3 gr. di aldeide se ne ebbero, ad es., 2 di prodotto. Cristallizzato dall'alcool metilico il nuovo composto fonde, a 152-153°, in un liquido verde smeraldo. Esso ha la composizione dell'*etere metilico dell'acido o-nitrosobenzoico* e certamente questa deve essere la sua costituzione.

*Alcool isopropilico.* — Era interessante conoscere l'influenza di un alcool secondario sulla trasformazione dell'aldeide o-nitrobenzoica. Il risultato fu il seguente: l'alcool isopropilico si comporta come un solvente indifferente, si ottiene cioè soltanto l'*acido o-nitrosobenzoico*. Questo fatto non deve recare meraviglia, perchè è noto che gli alcoli secondari sono più tardi nelle loro azioni chimiche di quelli primari.

*o-Nitrobenzaldeide in paraldeide.*

Il contegno dell'aldeide o-nitrobenzoica in soluzione di paraldeide è, per la massima parte, quello che si osserva in solventi indifferenti. Il liquido si colora assai presto in verde ed alla comparsa della colorazione fa tosto seguito il deposito di una sostanza cristallina, che rimane attaccata alle pareti del tubo. Alla fine della trasformazione il liquido riprende un colore giallo. La materia solida separatasi è l'*acido o-nitrosobenzoico*; esso costituisce quasi tutto il prodotto, perchè da 4 gr. di aldeide se ne ebbero in due esperienze successive rispettivamente 3,5 e 3,6 gr. Nell'alcool, da cui il detto acido s'è separato, si trova però disciolta un'altra sostanza, ma naturalmente, dopo quanto s'è detto, in assai piccola quantità. Saporando il solvente, si ottiene un residuo cristallino, che si purifica assai facilmente dell'alcool. Esso forma dei grossi prismi, che non hanno colore e che fondono a 121°. Nè in soluzione, nè allo stato fuso, il detto composto si mostra colorato, esso non contiene dunque il radicale dell'acido nitroso. La sua composizione corrisponde alla formola



È indifferente, riduce la soluzione ammoniacale di nitrato argentario; bollito con gli alcali non si trasforma in azzurro d'indaco. Per la sua composizione ed i suoi caratteri questo corpo potrebbe essere l'aldeide o-nitro-



cinnamica, ma il punto di fusione non corrisponde, perchè quest'ultima fonde a 127° (1).

La piccola quantità di materia da noi avuta finora, non ci ha permesso di fare delle altre prove per determinare la natura di questa interessante sostanza.

Sperammo di ottenere migliori rendimenti di questo corpo impiegando l'aldeide acetica in luogo della paraldeide, ma senza frutto. Non si ottiene che il solito acido o-nitrosobenzoico e piccola quantità di materia resinosa.

#### COMPORAMENTO DELLE ALTRE DUE ALDEIDI NITROBENZOICHE.

Il contegno di queste due sostanze in soluzione alcoolica alla luce è totalmente diverso da quello dell'aldeide o-nitrosobenzoica; certamente non si producono i rispettivi acidi nitrosobenzoici e le aldeidi restano in parte inalterate.

La *m-nitrobenzaldeide* esposta alla luce in soluzione di alcool assoluto, si trasforma in gran parte in una materia resinosa, da cui l'etere petrolico estrae piccole quantità della sostanza rimasta inalterata. La resina si presta male ad ulteriori ricerche.

La *p-nitrobenzaldeide* si resinifica meno facilmente, ma sembra restare in gran parte inalterata. L'alcool contiene aldeide acetica. È possibile che con una esposizione prolungata si possano avere risultati migliori.

Per ultimo vogliamo qui ricordare la cortesia della Casa Kalle & C° di Biebrich s. R., la quale ci ha fornito le nitroaldeidi, che hanno servito alle esperienze descritte in questa Nota.

**Mineralogia.** — *Azione chimica dei solfuri di ferro e del solfo nativo sul rame e sull'argento a temperatura ordinaria e a secco.* Nota del Socio GIOVANNI STRUEVER.

Facendo seguito alla mia Nota presentata il 3 marzo scorso, stimo opportuno di comunicare ora alcune altre osservazioni che ho potuto fare prima e dopo quella data. Tutte furono ripetute molte volte per evitare ogni possibile illusione.

Era ovvio di provare anzitutto composti analoghi, per composizione chimica, alla hauerite, quali la pirite, la marcassite, la cobaltite, l'arsenopirite. La pirite stenta a produrre l'annerimento, almeno occorre generalmente un tempo non breve per accorgersi dell'effetto. La marcassite invece agisce immediatamente. La differenza si potrebbe forse spiegare per la stabilità in generale meno

(1) Vedi Beilstein 3<sup>a</sup> ediz. III, pag. 59.