

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

In altri casi le due ipotesi si potranno assumere indifferentemente. Così Volterra, nella sua cospicua Memoria *Sur les vibrations lumineuses dans les milieux biréfringents* ⁽¹⁾, ha infirmato i risultati di Sofia Kovalevskij, concludendo che l'ipotesi di Lamé, che le vibrazioni luminose emanate da un sol centro, nei mezzi birifrangenti, si propagano per superficie d'onda, conduce ad espressioni delle vibrazioni medesime per funzioni polidrome, aventi le parallele agli assi ottici descritte pel centro per linee critiche. A codeste egli giunge passando per funzioni uniformi e discontinue sul piano di dette parallele, le quali si prestano ad analoghe conclusioni. Ora noterò, da ultimo, che questa discontinuità si può rilevare sui risultati stessi di Lamé, osservando che, su ogni falda della superficie d'onda, la vibrazione, in ogni punto, risulta avere ampiezza non nulla in alcun punto, la direzione della tangente alla intersezione sferica passante pel punto, e, ad ogni istante, per l'identità di fase, senso concorde per tutti i punti di una stessa intersezione sferica. Siccome ciascuna delle due metà, in cui una intersezione sferica è divisa dal piano delle parallele agli assi ottici condotte pel centro, col tendere a questo piano, tende ad un arco di cerchio posto nel piano medesimo, si vede che a vibrazioni appartenenti a punti posti dalle due opposte parti di detto piano, col tendere del relativo punto ad uno stesso punto del piano, competeranno limiti eguali e di senso contrario.

Matematica. — *Sui moduli delle superficie algebriche.* Nota del Corrispondente F. ENRIQUES.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

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

Nelle nostre due ultime Note ⁽²⁾ intorno a questo argomento abbiamo descritto una serie di idrolisi di chetoni ciclici saturi, i quali tutti subiscono alla luce una doppia scissione: in un acido della serie grassa $C_n H_{2n} O_2$ ed in una corrispondente aldeide non satura $C_n H_{2n-2} O$. Conformemente al programma da noi annunciato nella Nota X, abbiamo continuato queste ricerche, estendendole ad alcuni chetoni ciclici non saturi, al *carvone* ed al *diidrocarvone*. Questi due composti hanno però alla luce un contegno assai differente: mentre l'ultimo si comporta in modo corrispondente agli altri ciclochetoni, il primo, cioè il *carvone*, non si idrolizza affatto, ma subisce invece una metamorfosi del tutto diversa.

⁽¹⁾ Acta Mathematica. Tome 16.

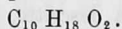
⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. 16, I, pag. 835 (1907) e vol. 17, I, pag. 179 (1908).

IDROLISI DEL DIIDROCARVONE.

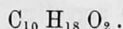
Il diidrocarvone da noi adoperato, proveniente dalla fabbrica di Heine & C., bolliva a 75° a 3 mm.; la sua densità era di 0,929 ed aveva un potere rotatorio di -17°. In più volte venne esposta alla insolazione estivo-autunnale, complessivamente, una soluzione di 300 gr. di diidrocarvone in 650 cc. d'alcool assoluto e 300 cc. di acqua. Dopo l'esposizione il liquido non aveva mutato d'aspetto ma bensì d'odore, che s'era fatto un po' rancido.

Per l'elaborazione, venne anzitutto adoperata la salatura e l'estrazione con etere. L'estratto, liberato dall'etere e dall'alcool per frazionamento con deflegmatore, venne poi agitato con una soluzione di carbonato sodico per fissare l'acido che s'era formato nella idrolisi.

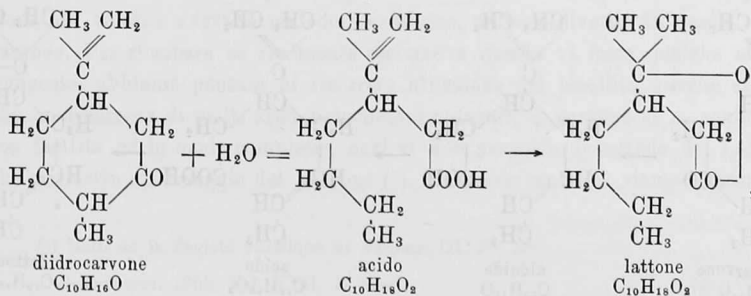
La soluzione alcalina in cui quest'ultimo era ora contenuto, venne come di consueto concentrata, acidificata con acido solforico ed estratta coll'etere. L'acido, così ricavato, passava a 12 mm. a 135°-137° ed a pressione ordinaria (758 mm.) a 254°, 5. È un liquido oleoso, dall'odore debole degli acidi grassi superiori, della composizione



Questo acido non saturo contiene il doppio legame situato in modo che, per ebollizione con acido solforico, si trasforma in un lattone della stessa formola empirica. L'esperienza venne eseguita con le norme indicate da Fittig e da Hjelt, bollendo con acido solforico, diluito coll'eguale volume d'acqua per 15 minuti e ribollendo per un altro poco, dopo avere allungato ulteriormente l'acido. In questo modo l'odore grasso scompare ed il prodotto assume quello caratteristico dei lattoni. Per separare il prodotto, si estrasse con etere, si agitò l'estratto con carbonato sodico e lo si seccò con quello potassico anidro. Il lattone, liberato dall'etere, passò tutto fra 264°-265°. L'analisi condusse alla stessa formola dell'acido,



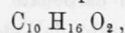
Se ora si tiene conto dell'esperienza da noi fatta nella idrolisi dei metilcicloesanonni e segnatamente dell'orto-metilcicloesanone, si può supporre che la scissione sia avvenuta in modo analogo e che però all'acido ed al corrispondente lattone spettino le seguenti formole:



le quali naturalmente non possono darsi ancora come definitivamente accertate.

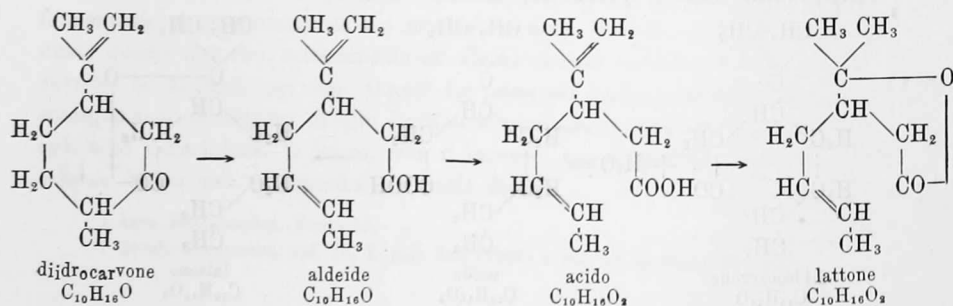
Come gli altri derivati del cicloesanonone, il diidrocavone patisce alla luce anche la scissione aldeidica. L'aldeide formatasi era contenuta, come ben s'intende, nella parte neutra del prodotto. Questa, dopo essere stata spogliata dall'acido nel modo ora descritto, venne trattata col metodo dell'Angeli, per separare l'aldeide in forma del corrispondente acido idrossammico. Per far questo, l'olio contenente l'aldeide venne, in porzioni di 30 gr. per volta, trattato con una soluzione di 7 gr. dell'acido di Piloty in 60 cc. d'alcool ed un'altra di 8 gr. di potassa ugualmente in 60 cc. d'alcool. L'operazione venne condotta nel modo più volte descritto; il liquido alcalino, liberato da tutto il resto, dette, previa neutralizzazione con acido acetico, col'acetato rameico un abbondante precipitato verde del sale di rame dell'acido idrossammico. Questo sale, raccolto e lavato sul filtro, venne scomposto con acido solforico e l'acido idrossammico libero, che è oleoso, bollito poi con lo stesso acido per togliervi il radicale dell'idrossilamina. Senonchè in questo divertente caso, essendo l'acido, che doveva risultare, non saturo ed in parte allo stesso modo di quello sopra descritto, oltre all'idrolisi, si compie per l'ebollizione coll'acido solforico anche la trasformazione lattonica. Invece dell'acido, corrispondente all'aldeide che trovavasi presente nel prodotto primitivo dell'insolazione, abbiamo ottenuto però il relativo lattone.

Quest'ultimo, lo si ebbe distillando in corrente di vapore il risultato della reazione, estraendo, come al solito, con etere e lavando l'estratto eterico colla soluzione di carbonato potassico e poscia seccandolo con quello anidro. Il lattone è oleoso, del consueto odore, e passa a 266°-267°. La sua composizione corrisponde, come doveva corrispondere, alla formola



che venne ulteriormente accertata, trasformando il lattone colla barite nel sale baritico ed analizzandone quello argentario.

L'interpretazione di questi fatti non riesce malagevole se anche qui si rammenta quanto insegnarono le esperienze fatte coll'orto-metilcicloesanonone; si può con tale scorta ammettere che la scissione del diidrocavone si compia in relazione ai seguenti schemi,



che naturalmente, come i precedenti, abbisognano d'ulteriore accertamento.

CONTEGNO DEL CARVONE.

Il carvone proveniente da Kahlbaum venne esposto anche esso alla luce nei mesi estivo-autunnali in soluzione idro-alcoolica.

In varie riprese vennero adoperati in tutto 700 gr. di carvone sciolti nel doppio volume d'alcool, diluito colla metà di acqua. Durante l'insolazione, in fondo ai tubi disposti verticalmente, si separa uno strato oleoso debolmente colorato in giallo. Dopo l'insolazione il contenuto dei tubi è lievemente acido, ma a tale acidità corrisponde una così piccola quantità di materia solubile negli alcali, che noi l'abbiamo trascurata.

Il contenuto dei tubi venne anzitutto liberato per distillazione per quanto fu possibile dall'alcool e poi distillato in corrente di vapore acqueo. Passa un olio che ha l'odore del carvone e resta indietro una resina gialla, che col raffreddamento si rapprende in una massa dura e fragile. A seconda le condizioni in cui avvenne l'insolazione, spessore dei tubi adoperati ecc., il rendimento in resina oscillò fra il 34 ed il 68 %.

Lo studio della natura di questa resina presenta, come si comprende, grandi difficoltà che noi non abbiamo ancora superato. Sembra che essa non sia un semplice prodotto di polimerizzazione, come avviene in altri casi per l'azione della luce, perchè l'analisi condurrebbe ad un contenuto di ossigeno maggiore di quello del carvone. Ci asteniamo di dare in proposito ulteriori particolari, perchè la ricerca è ancora troppo incompleta ed i risultati assai incerti e contraddittori. Non è impossibile che in questo, come anche in altri casi, l'acqua eserciti su alcune sostanze organiche, per effetto della luce, una azione ossidante e riducente, in modo che mentre una parte del prodotto si ossida l'altra si riduce. Intorno a questo argomento speriamo di poter avere quanto prima dei dati bene accertati.

La parte oleosa e volatile col vapore d'acqua è formata in gran parte da carvone inalterato, ma contiene, come ora si vedrà, un'altra assai interessante sostanza. Siccome la reazione di Angeli riuscì negativa, si deve ritenere che il prodotto non sia aldeidico. L'olio, venne sottoposto ad una distillazione frazionata in corrente di vapore acqueo e si è potuto così notare che le porzioni più volatili avevano un odore canforico, un poco diverso da quello del carvone. Per ricercare se realmente assieme a questo vi fosse qualche altro composto, abbiamo pensato di ricorrere all'azione del bisolfito, perchè si sa che, a differenza di molti altri ciclochetoni naturali, il carvone vi si combina con facilità ed in modo completo; anzi vi è in proposito il metodo del Labbè che permette un dosaggio del carvone (1). In questo modo ci siamo assicurati

(1) Bull. de la Société chimique de France, III, 23, 280.

che le prime porzioni del distillato contenevano fino a 36 % di sostanza non combinabile col bisolfito, mentre le ultime ne contenevano soltanto il 10 %. Dopo ciò, abbiamo trattato tutto il prodotto col bisolfito in porzioni di 25 gr. per volta, bollendo queste a ricadere per un'ora e mezza con una soluzione di 35 gr. del sale in 100 cc. d'acqua, neutralizzata con carbonato sodico. Distillando poi con vapore acqueo, passa la parte non combinata col bisolfito, che si rapprende in una massa semisolida. Siccome la sostanza cristallina è più volatile dell'olio che l'accompagna, si può, raccogliendo le prime porzioni separatamente e ripetendo la distillazione colle ultime, arricchire le prime in modo da ottenere una sufficiente quantità di materia solida, che venne infine, spremendola sul filtro e poi fra carta nel torchio, liberata completamente dalla parte oleosa. Da questa, che contiene naturalmente ancora il composto cristallino, si può per distillazione frazionata diretta (il prodotto passa fra 203° e 217°) separare dell'altra materia solida.

Il composto così ottenuto somiglia in modo sorprendente alla canfora nell'odore e nelle altre proprietà esteriori, tanto che lo si potrebbe scambiare con questa. Le sue costanti sono però diverse: fonde a 100° e bolle a 206°,5 (temp. corr.). Esso è un isomero del carvone perchè ha la stessa composizione e dà in acido acetico glaciale lo stesso peso molecolare.

Come il prodotto da cui proviene, esso è un chetone, perchè trattato, nel modo come si fa per la canfora coll'idrossilammina e con la semicarbazide, vi si combina dando i corrispondenti derivati.

L'ossima, $C_{10}H_{14}.NOH$, è molto solubile nei solventi ordinari; cristallizza bene dall'alcool metilico allungato con acqua e fonde a 126°-128°. Dall'etere petrolico, per spontaneo svaporamento, quasi tutta la sostanza disciolta viene a formare pochi grossi cristalli assai bene sviluppati, che vennero esaminati dal prof. Boeris. Dalle sue misure riportiamo qui soltanto i dati essenziali.

Sistema cristallino: monoclinio

$$a : b : c = 1,1057 : 1 : 0,6233 \quad ; \quad \beta = 67^{\circ},36'$$

Forme osservate: {100} {110} {001} $\{\bar{2}01\}$ $\{\bar{1}11\}$.

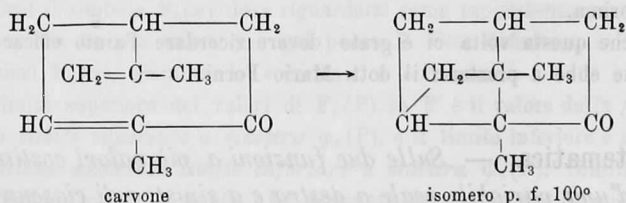
Angoli	Limiti	Medie	N.
(100) : (110)	45° 25' - 45° 21'	45° 38'	15
(110) : (001)	74 27 - 74 50	74 33	7
(001) : ($\bar{1}11$)	44 28 - 44 51	44 42	7

Il semicarbazone, $C_{11}H_{17}N_3O$, cristallizza dall'alcool ordinario in grossi prismi, che fondono a 239°.

Questo strano isomero del carvone, che ha dunque la formula $C_{10}H_{14}O$, si scioglie, fuorchè nell'acqua, in tutti gli ordinari solventi; a differenza del carvone e del diidrocavone, in soluzione alcoolica od acetica, resiste al per-

manganato potassico nella misura prescritta dal Baeyer per i composti saturi. Oltre che per le sue proprietà fisiche, esso differisce perciò dal carvone per questa maggiore resistenza, che deve evidentemente stare in rapporto diretto con la sua costituzione. La quantità di prodotto, di cui finora disponevamo, non ci ha permesso di fare le opportune ricerche in questo proposito e però la definitiva discussione su tale argomento rimane riserbata ad una successiva pubblicazione. Qualche cosa però fin d'ora può essere detta con le debite precauzioni e riserve.

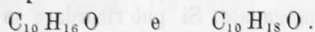
Questa metamorfosi del carvone alla luce è un processo che ricorda le polimerizzazioni dei composti non saturi, in cui per condensazione di due molecole spariscono i legami doppi oppure si trasformano in modo da diventare meno sensibili al permanganato. Si può ricordare in proposito la trasformazione dell'acido cinnamico in trussilico, quella dello stilbene, della cumarina ecc. Nel caso attuale si potrebbe invece supporre che il mutamento sia dovuto alla presenza di *due doppi legami* nella stessa molecola del carvone. Noi siamo ben convinti che le possibilità sono molte: anzi lo schema che segue non è forse nemmeno il più probabile, e se qui ce ne serviamo per rappresentare la trasformazione del carvone nel suo isomero cristallino, si è soltanto perchè questo è lo schema che apparisce più semplice. Se si vuole ammettere una specie di polimerizzazione intramolecolare a spese dei due doppi legami analoga a quella che è generalmente accettata per gli acidi cinnamici nella loro trasformazione in acidi trussilici, la formola dell'isomero cristallino del carvone verrebbe ad essere questa:



La parte oleosa che accompagna il composto cristallino di cui s'è parlato fin qui e che, spogliata per quanto è meccanicamente possibile da questo, passava fra 210 e 225°, ne contiene sempre ancora, anzi sempre in quantità prevalente. Noi ce ne siamo persuasi per mezzo della reazione colla semicarbazide. La parte oleosa, sciolta in 4 volte il suo volume d'acido acetico glaciale, venne trattata con quantità uguali a quella dell'olio impiegato di cloridrato di semicarbazide e di acetato sodico, sciolti nel doppio peso di acqua. Dopo breve riscaldamento a b. m., il liquido venne versato nell'acqua ed il precipitato formatosi, cristallizzato dall'alcool. Il prodotto ottenuto fondava a 239° ed era però costituito dal semicarbazone suddescritto dell'isomero solido del carvone.

Partendo da 450 gr. di carvone, si ebbero 12 gr. dell'isomero canfoide dal p. f. 100° e 23 gr. di questo semicarbazone. Da ciò si calcola che dalla detta quantità di carvone si formarono circa 28 gr. dell'isomero solido che fonde a 100°.

I liquidi acetico ed alcoolico, in cui s'era formato e da cui venne fatto cristallizzare il suddetto semicarbazone, contengono, oltre a questo, in piccola quantità, un altro composto. Per ottenerlo, il primo venne neutralizzato con carbonato sodico ed assieme al secondo distillato con vapore acqueo. Il semicarbazone resta indietro, mentre passa un olio più leggiero dell'acqua, d'un odore di rose. Raccolto con etere e distillato, passò principalmente fra 218° e 223°. All'analisi dette però numeri che stanno fra le formule



La piccola quantità di materia, soltanto 3 gr. circa, non permise un ulteriore studio di questo prodotto.

Da quanto abbiamo esposto risulta dunque che sono necessarie ulteriori ricerche per definire in modo esauriente le rimarchevoli metamorfosi del carvone alla luce; su queste ulteriori esperienze, che ci proponiamo di eseguire con maggior quantità di materia prima, speriamo di poter riferire il prossimo anno.

Per ultimo vogliamo aggiungere che, fedeli al programma che avevamo tracciato nella Nota X su questo argomento, abbiamo incominciato le annunciate esperienze sulla canfora e sul fencone, esperienze che promettono del pari di condurre a risultati assai rimarchevoli; di questi studi tratteremo quanto prima.

Anche questa volta ci è grato dovere ricordare l'aiuto efficace e diligente che ebbe a prestarci il dott. Mario Forni.

Matematica. — *Sulle due funzioni a più valori costituite dai limiti d'una variabile reale a destra e a sinistra di ciascun punto.*

Nota di W. H. YOUNG, Sc. D., F. R. S., presentata dal Socio SALVATORE PINCHERLE.

1. La natura della discontinuità in un punto nel caso d'una funzione d'una variabile reale fu discussa con una certa estensione da Bettazzi (¹). In tale discussione egli si limita a considerare le varie possibilità rispetto ai limiti da una parte in punti particolari. Un confronto di questi limiti a sinistra e a destra dello stesso punto non viene fatto, e solo in un caso molto speciale c'è qualche confronto fra i valori limiti in un punto e il valore della funzione stessa nel punto medesimo (§ 10).

(¹) R. Bettazzi, *Sui punti di discontinuità delle funzioni di variabile reale*, 1892, Rend. Gr. Mat. Pal. VI, pp. 173-195.