

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

si ottiene un'equazione che contiene in tutti i termini il fattore  $x^\lambda$ : dividendo per questo si ha un'equazione della forma

$$(a_p x^{p-1} + b_q x^{q-1}) e_1^{(p-1)} + (a''_{p-1} x^{p-1} + b''_{p-1} x^{p-2}) g_1^{(p-2)} + \dots \\ \dots + (a'_1 x + b'_1) g = 0,$$

e dove i coefficienti  $a'', b''$  sono funzioni razionali di  $\lambda$ . Disponendo di  $\lambda$  in modo che sia  $b'_1 = 0$  e dividendo l'equazione per  $a$ , si ha un'equazione della forma (5) ma di ordine di un'unità inferiore, e siccome si è mostrato che l'equazione di second'ordine della forma (5) è integrabile per mezzo di integrali definiti, la stessa proprietà, mediante la trasformazione (2), si estenderà all'equazione di 3<sup>oa</sup>, di 4<sup>ta</sup>, ... di  $p^{\text{mo}}$  ordine.

• IV. Un'ultima osservazione è che, in generale, la trasformazione  $S_2$  permette di ridurre ogni equazione normale di ordine  $p$  ad un'equazione (però non più normale, in generale) di ordine  $p-1$ ; basta infatti disporre di  $q$  in modo che nella trasformata, il coefficiente di  $g$  sia nullo. Convien osservare che l'equazione che serve a questa determinazione di  $q$  è appunto l'equazione determinante della  $A=0$  relativa al punto  $t = \infty$ .

**Chimica.** — *Sull'ossidazione dell'acido canforico* (1). Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

• In una breve Nota il Bamberger (2) riferisce sopra tentativi fatti per dimostrare sperimentalmente la presenza o l'assenza di doppi legami nell'acido canforico e dopo aver tentato inutilmente di aggiungere acido bromidrico, studia il comportamento dell'anzidetto acido col permanganato di potassio. Riconosce che l'acido canforico è difficilmente attaccato da questo reagente, perchè dopo un'ebollizione prolungata per due giorni non ottiene altro che acido canforico inalterato.

• J. W. Brühl (3), pure allo stesso scopo di dimostrare se esistono o no legami etilenici, tenta l'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico sia in soluzione alcalina che in soluzione acida; arriva alla conclusione che per ebollizione prolungata si forma solo poco acido carbonico, e la massima parte dell'acido canforico rimane inalterata. Aggiunge inoltre esplicitamente che non osservò la formazione di qualche altro prodotto oltre ai due sumenzionati.

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

(2) Berl. Berich. T. XXIII, p. 218.

(3) Berl. Berich. T. XXIV, p. 3405.

• Dieci anni fa E. Täuber<sup>(1)</sup> studiando l'ossidazione della canfora col permanganato potassico e parendogli che i diversi prodotti ottenuti derivassero da un'ulteriore ossidazione dell'acido canforico formatosi, ossidò pure questo composto collo stesso ossidante, evitando la presenza d'alcali, perchè dice che ritardano la reazione, e moderando la temperatura osservò, senza però citare dati analitici, la formazione di piccole quantità di acidi grassi volatili, delle serie  $C^nH^{2n}O^2$  e  $C^nH^{2n-2}O^2$ , contenenti da 6 a 10 atomi di carbonio, e fra i prodotti non volatili accertò la presenza dell'acido canforonico.

• Occupato da qualche anno a lavorare su derivati canforici, ho voluto, mentre faccio studiare dal dott. Alvisi l'ossidazione di derivati bromurati della canfora, sperimentare l'azione del permanganato potassico in soluzione alcalina sull'acido canforico, per vedere se fosse possibile scomporlo in prodotti più semplici di costituzione nota, e variando un poco le condizioni di temperatura dell'ossidazione ho ottenuto dei risultati molto differenti da quelli ai quali sono arrivati il Bamberger, il Brühl ed anche il Täuber.

• Ho trovato che alla temperatura ordinaria l'ossidazione ha luogo lentamente e che la maggior parte dell'acido canforico si ossida dando un po' di acido ossalico ed un acido, che è il prodotto principale della reazione, il quale deriverebbe dall'acido canforico per sostituzione di 2 atomi di ossigeno ad 1 atomo di carbonio, cioè rappresentato dalla formola bruta  $C^9H^{16}O^6$  mentre quella dell'acido canforico è  $C^{10}H^{18}O^4$ . Quest'acido conterebbe due atomi di idrogeno in più dell'acido canforonico, dal quale differenza inoltre nei caratteri fisici.

• L'ossidazione dell'acido canforico si effettuò nelle seguenti condizioni:

• Grammi 10 di acido vennero sciolti in acqua addizionata di 5 gr. di idrato sodico del commercio; a questa soluzione venne aggiunta una soluzione acquosa e fredda di gr. 22 di permanganato potassico ed a tutta la massa addizionata tant'acqua da portarla al volume di 1 litro, indi abbandonata la miscela in pallone coperto alla temperatura dell'ambiente che oscillò, nelle varie preparazioni fatte in diverse epoche dell'annata, fra 12° e 28°. Già dopo 15 a 20 ore si nota un deposito di ossidi del manganese, ma la decolorazione completa del liquido non si ha che dopo un mese circa.

• Le quantità di acido canforico e di permanganato potassico stanno nei rapporti  $C^{10}H^{18}O^4$  e 6 at. di O.

• Il liquido alcalino separato dagli ossidi di manganese, unito alle acque di lavatura del medesimo, venne concentrato a piccolo volume, decomposto con acido solforico diluito ed estratti gli acidi organici ripetute volte con etere.

• Il residuo della distillazione dell'etere, massa semisolida cristallina,

(1) *Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Iapancampher*. Inaug. Dissert. Breslau 1882.

venne sciolto nell'acqua calda. Col raffreddamento cristallizza l'acido canforico inalterato. Il punto di fusione venne riconosciuto a 181°5, ed all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2703 di sostanza disseccata nel vuoto su ac. solforico diedero gr. 0,5905 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,1984 H<sup>2</sup>O.

\* Ossia in 100 parti

	trovato	calcolato per C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup>
C	59,57	60,00
H	8,15	8,00

\* Le acque madri, che presentano forte reazione acida, concentrate ed abbandonate per 15 a 20 giorni in luogo fresco, lasciano depositare una nuova piccola quantità di acido canforico inalterato. In tutto si riottennero gr. 3,75 di acido canforico, cioè un po' più del terzo della quantità adoperata.

\* Le acque acide primitive estratte con etere, vennero neutralizzate con ammoniaca, indi acidificate con acido acetico e trattate con soluzione di cloruro di calcio. Coll'ebollizione della massa si ebbe un notevole precipitato bianco cristallino di ossalato di calcio.

\* All'analisi diede:

gr. 0,2038 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,0788 di CaO.

\* Ossia in 100 p.

	trovato	calcolato per C <sup>10</sup> O <sup>4</sup> Ca, HO <sup>2</sup>
Ca	27,62	27,39

\* Si ottenne all'incirca 1 gr. di ossalato di calcio.

\* Le acque madri dalle quali s'è separato l'acido canforico vennero salificate con idrato baritico in leggero eccesso, che al solito si eliminò con anidride carbonica a caldo; la soluzione dei sali baritici concentrata si addizionò di due volumi di alcoole a 95 %/o. Si precipitò un sale bianco gelatinoso che col calore si ruppe in fiocchi. Si filtrò a pressione diminuita ed asciugato fra carta e disseccato a 120°, il sale baritico pesava gr. 5,7.

\* Nelle acque madri alcooliche, che avevano forte reazione acida, rimase un altro sale baritico in piccola quantità, dal quale ho estratto un acido cristallino su cui riferirò in altra Nota, non avendolo per ora potuto studiare causa la scarsezza del materiale ottenuto.

\* Il sale baritico su indicato diede all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,4481 di sostanza disseccata a 180°-200° diedero gr. 0,3231 di BaSO<sup>4</sup>.

\* Ossia in 100 p.

Ba	42,17
----	-------

\* Da questo sale baritico venne di nuovo rimesso l'acido in libertà mediante acido cloridrico ed estrazione con etere, indi il residuo della distillazione dell'etere sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. L'acqua

distillata diede reazione leggermente acida, ma non precipitò col nitrato di argento ammoniacale ed una goccia di soluzione diluitissima di idrato sodico rese subito la reazione alcalina. La soluzione acida rimasta nel pallone venne neutralizzata con ammoniaca e bollita a lungo con soluzione di cloruro di calcio. Si ebbe un leggero deposito di sale insolubile che stante la piccola quantità non si poté analizzare. Si filtrò, la soluzione limpida si rese acida con acido cloridrico e si riebbe di nuovo l'acido organico mediante estrazione coll'etere. Si salificò nuovamente con idrato baritico e la soluzione del sale si precipitò con alcoole. Il sale baritico ottenuto venne analizzato col seguente risultato:

gr. 0,2118 di sostanza secca a 180° diedero gr. 0,1538 di BaSO<sup>4</sup>;  
 gr. 0,3599 " " " " " " " " 0,3296 di CO<sup>2</sup>, gr. 0,1025  
 di H<sup>2</sup>O e gr. 0,2217 di BaCO<sup>3</sup>.

\* Ossia in 100 p.

	I	II
Ba	42,69	42,81
C	—	28,73
H	—	3,16

\* Ho tentato la precipitazione frazionata con un sale neutro di piombo.

\* Ho sciolto gr. 11,31 di sale baritico in 250 cc. di acqua ed alla soluzione ho aggiunto 50 cc. di un soluto di nitrato di piombo al 6 %. Il precipitato che si forma immediatamente si ridisciolge coll'agitazione, perciò ho aggiunto altri 50 cc. della stessa soluzione piombica, coi quali ottenni un precipitato bianco permanente che, raccolto sopra un filtro e lavato con acqua fredda fino a che non desse più reazione di bario, venne analizzato.

gr. 0,1936 di sostanza disseccata a 180° diedero gr. 0,1698 di PbSO<sup>4</sup>;

\* 0,2426 " " " " " " " " 0,174 di CO<sup>2</sup> e gr. 0,0516  
 di H<sup>2</sup>O.

\* Ossia in 100 p.

Pb	59,91
C	19,55
H	2,36

\* La soluzione filtrata venne trattata con altri 50 cc. della stessa soluzione di nitrato piombico; si ebbe una nuova quantità di precipitato che lavato nello stesso modo sino ad eliminazione di bario dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,2054 di sostanza seccata a 180° diedero gr. 0,180 di PbSO<sup>4</sup>.

\* Ossia in 100 p.

Pb	59,83
----	-------

\* Finalmente la soluzione filtrata si trattò con altri 50 cc.; non si ebbe precipitato a freddo, anche dopo una giornata, ma riscaldando la massa per 3 a 4 ore a bagno maria, si separò una piccolissima quantità (gr. 0,08) di



• Allo stesso acido sono arrivati dai sali di piombo prima ottenuti colla precipitazione mediante il nitrato di piombo.

• Le porzioni di sali contenenti 59,91, 59,83 di piombo, sospese in acqua, vennero decomposte con  $H^2S$ ; l'acido libero convertito in sale calcico e la soluzione del sale di calcio evaporata a secco a bagno maria.

• Si ebbe una massa amorfa, bianca, facilmente polverizzabile che all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,237 di sale disseccato a  $180^\circ$  diedero gr. 0,1232 di  $CaSO_4$ ;  
gr. 0,1754 " " " " " 0,0908 "

	trovato		calcolato per $C^2H^{10}O^6$
	I	II	
Ca	15,28	15,22	15,50

• L'acido libero estratto dal sale di calcio è uno siroppo quasi incolore come quello estratto dal sale baritico, solubile nell'acqua, alcole ed etere. L'analisi venne fatta sopra un campione che si tenne nel vuoto sull'acido solforico in un essiccatore di Hempel, fino a che due pesate successive col l'intervallo di cinque giorni non differenziavano che nei decimi di milligramma.

gr. 0,1862 di sostanza diedero gr. 0,3162 di  $CO_2$  e gr. 0,118 di  $H^2O$ .

• In 100 p.

	trovato	calcolato per $C^2H^{10}O^6$
C	52,90	53,46
H	7,03	6,93

• La soluzione acquosa dell'acido non precipita nè a freddo nè coll'ebollizione con una soluzione di acetato di rame.

• Ritornando sulle analisi dei sali di piombo ottenuti nel frazionamento sopra indicato si scorge che i medesimi non sono che sali basici.

• Difatti la 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> porzione che mi dettero all'analisi:

1 <sup>a</sup> frazione	Pb %	59,91	C	19,55	H	2,36
2 <sup>a</sup> "	"	59,83	—	—	—	—
3 <sup>a</sup> "	"	57,60	—	—	—	—

nella loro composizione si avvicinano a quella del sale  $2C^2H^{10}O^6Pb$ ,  $PbO$  pel quale si calcola:

Pb %	57,97	C	20,13	H	2,60.
------	-------	---	-------	---	-------

• Così pure il primo sale baritico precipitato con alcole è un sale basico di cui la composizione si avvicina a quella del sale  $4C^2H^{10}O^6Ba$ ,  $BaO$ .

• Difatti ho trovato:

			calcolato per $4C^2H^{16}O^4Ba$ , BaO
C	28,73	—	27,46
H	3,16	—	3,56
Ba	42,69	42,81	43,57

• In conclusione, ossidando l'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina alla temperatura ordinaria, si forma principalmente l'acido  $C^2H^{16}O^4$ . Di quest'acido, ora appena intraveduto, mi occuperò di proposito e spero fra poco di presentare all'Accademia i risultati del mio studio.

**Paleontologia.** — *Avanzi di vertebrati inferiori nel calcare marnoso triasico di Dogna in Friuli.* Nota del Corrispondente FR. BASSANI.

• Tempo addietro, l'amico prof. Annibale Tommasi, mentre attendeva alla rivista della fauna raibliana del Friuli, ebbe la gentilezza di trasmettermi ad oggetto di studio alcuni resti di vertebrati inferiori, scoperti nel calcare marnoso di Dogna, paesello situato nella parte settentrionale della provincia di Udine, sulla linea ferroviaria fra questa città e Pontebba (1).

• Dato un rapido sguardo a tali avanzi, gli comunicai il risultato delle mie osservazioni preliminari (2), riservandomi di offrirne più tardi un cenno meno imperfetto.

• Or ecco le conclusioni delle mie ricerche.

• I resti dei vertebrati raibliani del Friuli appartengono alle classi dei rettili e dei pesci e sono ossa, denti e placche dermoidali. Le ossa — un frammento d'omero di piccolo sauro ed un tratto del mascellare di un ittilito — non possono essere determinati. I rimanenti avanzi, meglio conservati, rappresentano i generi *Palaeobates*, *Saurichthys*, *Placodus* e *Psephoderma* (3).

(1) Alcuni di questi avanzi furono raccolti dal prof. Taramelli e dal compianto Marioni (T. Taramelli, *Spiegazione della carta geologica del Friuli*, pag. 75. Pavia 1881).

(2) Queste osservazioni, molto incomplete, vennero cortesemente pubblicate dal Tommasi alla pag. 3 della sua *Rivista della fauna raibliana del Friuli* (Annali del r. Istituto tecnico di Udine, serie II, anno VIII. Udine 1896).

(3) Nella citata Memoria del prof. Tommasi è detto anche di un avanzo, molto dubbioso, del gen. *Acrodus*. V'ha infatti un resto organico, che potrebb'essere forse parte di un raggio di questo genere o di un altro cestraciantide; ma il suo stato di conservazione è così cattivo, che val meglio non tenerne alcun calcolo.