

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

RENDICONTI  
DELLE SEDUTE  
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
*Seduta del 18 giugno 1911.*

F. D' OVIDIO, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Durante uno studio così esteso come quello a cui attendiamo da parecchi anni, è quasi inevitabile che si vadano accumulando nei libri di laboratorio osservazioni staccate senza un nesso comune, provenienti da esperienze lasciate e poi riprese o da quelle fatte in un certo indirizzo, che non ebbe seguito. Di tali frammenti si compone la presente Nota.

*Benzaldeide.*

Alcuni anni fa (Nota XIII) <sup>(1)</sup> abbiamo studiato la composizione della resina che si forma per polimerizzazione della benzaldeide alla luce, ed abbiamo trovato che, insieme col trimerico di Mascarelli, si produce segnatamente una sostanza resinosa, insolubile nell'etere petrolico, che ha la composizione di un tetramero. Nella purificazione della resina greggia mediante precipitazioni con etere petrolico dalla soluzione eterea, rimasero indietro in notevole quantità queste soluzioni etero-petroliche, che furono abbandonate alla evaporazione spontanea. Si ebbe così un residuo in parte sciropposo, ma in parte solido e bianco. Trattando tutto il residuo con alcool metilico a freddo, si sciolse lo sciroppo, ma rimase indietro la parte solida. A caldo, anche que-

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. 18, I, pag. 271 (1909).

st'ultima passò in soluzione, ad eccezione di una piccola parte, che venne riconosciuta per il *trimero* di Mascarelli, dal punto di fusione 247°-248°. Concentrando la soluzione metilica si deposero delle masse bianche, apparentemente amorfe, che furono purificate dall'alcool metilico e poi dal benzolo. Il composto fonde a 144°-145° e si presenta in forma di aggregati microcristallini, di aspetto cretaceo. È insolubile nell'acqua: si scioglie invece a caldo nell'alcool metilico, etilico e nel benzolo: anche a freddo nell'etere e nell'etere acetico. Dalla soluzione alcoolica, l'acqua lo precipita in aghetti bianchi voluminosi.

Esso è un polimero della benzaldeide, e con nostra sorpresa, si dimostrò isomero del trimero di Mascarelli, che fonde a 247°-248°. Non si combina colla semicarbazide.

È probabile che i due trimeri della benzaldeide, dal punto di fusione 144°-145° e 247°-248°, appartengano allo stesso tipo e sieno forse isomeri geometrici.

#### *Aldeide cinnamica.*

Dopo una lunga esposizione di qualche anno, si ritrovò una massa resinosa, rossobruna e trasparente. Sciolta nell'etere e dibattuta con carbonato sodico, per togliervi l'acido cinnamico, ed in fine distillata con vapore per eliminare piccole tracce di aldeide inalterate, restò indietro una resina fragile e trasparente, che non si potè avere in forma cristallina. Venne purificata per ripetute precipitazioni della soluzione eterea con etere di petrolio. Il precipitato, quasi bianco, polverulento, venne seccato nel vuoto a 80°; fonde verso i 115°, rammollendo già a 103°. Ha la composizione dell'aldeide cinnamica, di cui è un polimero. In benzolo si ebbe un peso molecolare assai elevato, 1337; in acido acetico, da 523 a 606; ciò che starebbe fra le formole:



La resina scolora rapidamente il permanganato in soluzione alcoolica. Probabilmente il nostro prodotto era un miscuglio; crediamo però che la condensazione avvenga, almeno in parte, per carbonio, rispettando i doppi legami, forse analogamente a quanto si verifica per il tetramero della benzaldeide (1).

#### *Benzofenone e benzaldeide.*

Già molti anni fa (2), ottenemmo, alla luce, da queste due sostanze, un prodotto di condensazione, dal punto di fusione 236°-237°, a cui attribuiammo allora con riserva la formola assai complessa  $C_{41} H_{34} O_5$ . Avendo avuto occa-

(1) loc. cit.

(2) Vedi la Nota V in questi Rendiconti, vol. 12, I, pag. 238 (1903).

sione di ripetere quella vecchia esperienza, possiamo ora correggere la formola.

Durante l'esposizione di 25 gr. di benzofenone in 58 gr. di benzaldeide (per sciogliere il primo) dal giugno al gennaio, la soluzione si era trasformata in una massa resinosa giallo-bruna, disseminata di cristalli bianchi. Trattando a freddo con acido acetico glaciale, questi ultimi restano indietro, mentre la resina si scioglie. La parte cristallina (6 gr.), lavata con carbonato sodico, venne fatta cristallizzare dall'etere acetico, da cui si separa in forma di aghetti bianchi e voluminosi, che fondono a 245°. Essi sono, naturalmente, insolubili nell'acqua, e, in genere poco solubili, nei solventi ordinari; più facilmente li sciogliono a caldo l'etere acetico e l'acido acetico glaciale.

Le analisi condussero questa volta, con un prodotto evidentemente più puro, alla formola  $C_{27}H_{22}O_3$ , che corrisponderebbe ad un prodotto di addizione di due molecole di aldeide benzoica ed una di benzofenone:



Si potrebbe quasi pensare che questo composto avesse analogia coi trimeri della benzaldeide, in cui una delle tre molecole di questa fosse sostituita dal benzofenone.

La parte solubile nell'acido acetico, messa nell'acqua e distillata con vapore, dà un po' di benzaldeide e di benzofenone; il residuo è una resina giallo bruna, che non abbiamo studiato ulteriormente.

#### *Benzofenone ed etere di Hantzsch.*

Lasciando per un anno intero esposto alla luce un miscuglio di una soluzione benzolica di benzofenone e di etere diidrocolidindicarbonico (etere di Hantzsch), i cristalli di quest'ultimo si vanno a poco a poco sciogliendo in un liquido giallo. Dopo avere eliminato il solvente, si ebbe un residuo cristallino che venne estratto con etere petrolico: la parte che restò indisciolta, era costituita dal *benzopinacone*; l'estratto petrolico fu a sua volta recato a secco e ripreso con acido cloridrico diluito. La soluzione cloridrica, sbattuta con etere per liberarla della parte non basica, dette, per svaporamento, una massa raggiata cristallina, il cloridrato dell'*etere collidindicarbonico*, che venne riconosciuto mediante il picrato, dal punto di fusione 164°, ed al contegno del cloroaurato e del cloroplatinato. Da 5 gr. dell'etere di Hantzsch, se ne ebbero 2,2 del suddetto cloridrato.

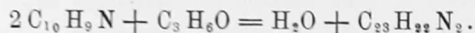
Il benzofenone ossida lentamente alla luce l'etere diidrocolidindicarbonico, trasformandosi, come al solito, in pinacone.

*Chinaldina ed acetone.*

Questa esperienza si accosta a quelle note e bellissime di A. Benrath <sup>(1)</sup> che ottenne dalla chinolina e dalla chinaldina prodotti di addizione con l'aldeide benzoica.

L'acetone invece non reagisce alla luce con la prima, ma dà invece con la seconda un interessante prodotto di condensazione, di cui non abbiamo ancora terminato lo studio.

Alla luce rimase esposta per un anno intero una soluzione di parti uguali di chinaldina in acetone, 44 gr. in tutto. Il liquido, lievemente giallo, liberato dall'acetone a b. m. e dalla chinaldina per distillazione a vapore, lasciò un residuo, del peso di 9,2 gr. Questo può essere purificato facilmente dall'alcool e poi dal benzolo e si presenta in mammelloni formati da piccoli aghetti lievemente colorati in giallo, che fondono a 212°. L'analisi condusse alla formola  $C_{23}H_{22}N_2$ , che corrisponde ad un prodotto di condensazione formatosi da due molecole di chinaldina ed una di acetone con eliminazione d'acqua:



Il composto è insolubile nell'acqua e nell'etere petrolico; gli altri ordinari solventi lo sciolgono, e meglio degli altri il benzolo a caldo, da cui cristallizza per raffreddamento. In soluzione di alcool assoluto riduce il permanganato.

La sostanza è una base biacida, che ha un contegno singolare nella salificazione. Messa in contatto con l'acido cloridrico, essa si colora subito in rosso ranciato; ma, agitata con una bacchetta di vetro, si scioglie dando un liquido senza colore; se l'acido era concentrato, si separa il sale in aghetti bianchi. Portando a secco il liquido incolore, si ha un residuo appena colorato in giallo, che a contatto dell'acqua diventa subito rosso ranciato, producendo una soluzione ugualmente colorata: per aggiunta di acido cloridrico fumante, il colore scompare. Questi fenomeni trovano la loro spiegazione nel fatto che i sali monoacidi della base sono colorati, mentre sono incolori quelli biacidi.

Il bicloridrato,  $C_{23}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$ , venne preparato facendo passare l'acido cloridrico gassoso nella soluzione della base in etere anidro. Da principio si produce un voluminoso precipitato giallo-ranciato, che per ulteriore passaggio del gas cloridrico diventa bianco. Venne raccolto e seccato nel vuoto sulla calce. Stando all'aria, tende a colorarsi perdendo acido cloridrico. Coll'acqua e coll'alcool si colora subito in rosso ranciato.

<sup>(1)</sup> Journal für praktische Chemie, (2) vol. 73, pag. 384 (1906).

Il *monocloridrato*,  $C_{23}H_{22}N_2 \cdot HCl$ , fu appunto ottenuto cristallizzando a caldo il sale incolore dall'alcool assoluto. Si ottengono per raffreddamento mammelloni rosso ranciati, che, scaldati verso i  $270^\circ$ , sublimano senza fondere.

Il *cloroplatinato*,  $C_{23}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , è un sale biacido, che si ottiene trattando la soluzione cloridrica, incolore, della base, con acido cloroplatinico; dopo qualche tempo si separa un precipitato cristallino rosso-ranciato. Venne lavato brevemente con acqua e seccato sul cloruro di calcio.

Il *cloraurato* biacido è evidentemente quel precipitato che si ottiene dalla soluzione cloridrica, incolore, della base, con cloruro di oro; esso ha un delicato aspetto cristallino ed un colore giallo aureo: ma raccolto su filtro e lavato appena con acqua, si trasforma subito in una massa colorata intensamente in bruno, che si scioglie nell'acqua volgendo al violetto scuro. La massa bruna, seccata nel vuoto, dimostrò una composizione che si avvicina a quella del cloroaurato monoacido,  $C_{23}H_{22}N_2 \cdot HAuCl_3$ .

Lo studio di questa interessante base sarà continuato.

Infine prendiamo da questa Nota l'occasione per ringraziare il laureando Fedro Pirani, per l'aiuto prestatoci in queste ricerche.

**Matematica.** — *Sopra i nuclei reiterati.* Nota del Corrispondente GIUSEPPE LAURICELLA.

È noto che, data una funzione  $K(x, y)$  nel campo  $\sigma = (a \leq x \leq b, a \leq y \leq b)$ , dicesi nucleo reiterato di ordine  $n$  di  $K(x, y)$  la funzione:

$$K_n(x, y) = \int_a^b K(x, \varrho) K_{n-1}(\varrho, y) d\varrho.$$

I nuclei reiterati hanno un ufficio molto importante nella teoria delle equazioni integrali: in particolare, di essi si è valso lo Schmidt (<sup>1</sup>) per dimostrare nel caso dei nuclei simmetrici l'esistenza degli *autovalori*, e delle corrispondenti *autofunzioni*.

Ora si può domandare: data una funzione simmetrica  $H(x, y)$  nel campo  $\sigma$ , e dato un numero intero e positivo  $n$ , può  $H(x, y)$  considerarsi come nucleo reiterato di ordine  $n$ ? cioè, in termini più precisi: esistono funzioni simmetriche  $K(x, y)$  tali che

$$(1) \quad K_n(x, y) = H(x, y) ?$$

Darò qui la condizione necessaria e sufficiente, cui deve soddisfare la funzione  $H(x, y)$  per ogni valore di  $n$ , affinchè esista una funzione  $K(x, y)$

(<sup>1</sup>) Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen, Mathematische Annalen, LXIII.