

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

6. Cerchiamo cosa diventa la soluzione quando R è infinitamente piccolo rispetto ad h . Le prime delle (11) richiedono che sia $d'_i = 0$ e quindi anche $a'_i = 0$; similmente le ultime richiedono che sia $a_i = d_i = 0$; dalle seconde abbiamo $a_m = d_m = 0$ e restano soddisfatte le altre identicamente. Nella soluzione rimanente

$$u_i = B_0 l \quad , \quad u_z = A_0 z$$

poichè le costanti A_0 e B_0 devono essere scelte in modo che la tensione normale alla superficie laterale sia nulla, dev'essere

$$B_0 + \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} A_0 = 0.$$

Se quindi si vuole che sia $u_i = 0$, per $z = 0$, deve porsi $A_0 = B_0 = 0$. Togliendo questa restrizione e supponendo che z e $z - h$ non sieno infinitesimi, si ottiene la soluzione del de Saint-Venant.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi*. Nota del Corrisp. L. BALBIANO.

In risposta alle mie osservazioni ⁽¹⁾ fatte alla critica di un mio collaboratore sull'interpretazione della costituzione dei composti di disidratazione dei glicoli che si ottengono coll'ossidazione aceto-mercurica dell'anelolo, il collega prof. Angeli fa alcuni appunti ⁽²⁾ ai quali rispondo con qualche ritardo perchè ho voluto corredare la risposta coi necessari fatti sperimentali.

Nella prima parte della sua Nota il prof. Angeli ripete le stesse considerazioni che mi sono fatto io quando dai risultati analitici ho stabilito che i composti ottenuti dai glicoli differenziavano da essi per una molecola di acqua in meno, e se allora ho dato al meccanismo dell'eliminazione quella interpretazione, mi indusse a ciò il *fatto sperimentale* che quei composti, dando la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, dovevano essere classificati per aldeidi e non per chetoni e qualunque chimico avrebbe allora data la stessa interpretazione mia.

Nella seconda parte il prof. Angeli descrive sommariamente alcune esperienze eseguite sul desossibenzoïno $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$, sul benzoïno $C_6H_5-CHOH-CO-C_6H_5$ e sul benzile $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, atte a dimostrare che l'eccesso di alcali adoperato nella reazione coll'acido del Piloty reagirebbe alla sua volta sul chetone formando aldeide benzoïca, la quale reagendo coll'acido del Piloty darebbe origine all'acido benzidrossamico, che si isola dal sale di rame coll'acido cloridrico diluito. Secondo il prof. Angeli la reazione aldeidica da me accertata nei diversi prodotti di disidratazione

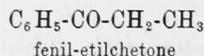
⁽¹⁾ Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie 5^a, 2° sem., pag. 245.

⁽²⁾ Id. id., pag. 447.

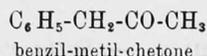
dei glicoli sarebbe generata da un'aldeide prodottasi per azione dell'eccesso di alcali sul chetone primo prodotto di disidratazione, perciò nel caso del glicole dell'anelolo, sarebbe prodotta dall'aldeide anisica e così per gli altri glicoli sperimentati. Questa supposizione del collega, non corredata da fatti sperimentali quantitativi, è però contraria ai dati sperimentali da me pubblicati, perchè la composizione del sale di rame che io ho trovato nel caso del glicole dell'anelolo è 23,09-23,77% Cu e 5,33-5,66% N, il calcolato essendo per $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cu}$ 24,77% Cu — 5,46% N, mentre per

il sale ramico dell'acido anisidrossamico $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{NO} \\ \searrow \text{O} \end{array} \text{Cu}$ si calcola Cu% 27,8 N% 6,12, cioè un tenore considerevolmente più elevato di rame e di azoto di quello datomi dall'esperimento.

Ho perciò, come avevo annunziato nella mia Nota dell'agosto passato, ripetuto le mie esperienze sui due chetoni isomeri



e



ed ho ottenuto i seguenti risultati:

Benzilmetilchetone. — Il prodotto ritirato dal Kahlbaum, si ridistillò frazionatamente e si adoperò per le esperienze la frazione bollente 210-214°, che rappresenta all'incirca i $\frac{3}{4}$ del prodotto commerciale.

Gr. 1,34 chetone, disciolti in 10 a 15 cm.³ di alcool assoluto, si aggiunsero di 10 cm.³ di soluzione acquosa 2 n. di KOH, e quindi poco a poco ed agitando si aggiunsero gr. 1,77 di acido benzol-solfin-idrossilaminico di Piloty, indi si lasciò alla temperatura ambiente dalle ore 16 alle 9 dell'indomani. Si distillò l'alcool a bagno maria, ed il residuo lattiginoso per separazione del chetone che non ha reagito, diluito con 2 a 3 vol. di acqua, si estrasse con etere.

La parte acquosa, scacciato l'etere disciolto per riscaldamento a bagno maria, si acidificò con leggero eccesso di acido acetico; il liquido divenne lattiginoso, e si addizionò di soluzione satura a freddo di acetato ramico. Si ottenne un precipitato fioccoso verde, che lasciato per 24 ore alla temperatura ambiente, si filtrò, si lavò con acqua sino ad eliminazione dell'eccesso di acetato ramico, indi con alcool ed infine con etere.

Il peso di questo sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico è di gr. 0,135. In altre preparazioni, fatte nelle stesse condizioni di tempo e di temperatura, con 2 gr. di chetone e le corrispondenti quantità di acido del Piloty e d'idrato potassico le quantità di composto ramico oscillarono fra gr. 0,2 e 0,05.

Il sale di rame si presenta sotto forma di una polvere microcristallina, di color verde-cromo, praticamente insolubile nell'acqua e nell'alcool; tuttavia

un po' solubile in questi veicoli, perchè si ha dal contatto di essi un soluto che si colora in violetto col cloruro ferrico. Riscaldato lentamente deflagra con grande vivacità, per cui non si può determinare il quantitativo di rame per calcinazione, ed una determinazione di azoto andò perduta per decomposizione troppo rapida. Per la determinazione del rame si operò nel modo seguente:

Gr. 0,4685 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso, si agitarono in imbuto a robinetto con 15 a 20 cm.³ di acqua acidulata con acido solforico al 15 %, e con 90 a 100 cm.³ di etere, fino a che la soluzione del sale fu completa. Nello strato acquoso, riunite le acque di lavatura, si precipitò coll'idrato sodico l'ossido di rame, che lavato, disseccato e calcinato pesava gr. 0,1394, ossia 23,7 % di Cu.

Il calcolato per	$C_9H_9NO_2Cu$	e	28,04 % Cu
per	$C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$		24,1 " "

In altra porzione si determinò l'acqua ed il rame.

Gr. 0,3356 sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico vennero riscaldati lentamente e gradatamente in stufa a temperature crescenti fra 100°-170°, fino a che a questo limite di temperatura si avesse due pesate costanti nell'intervallo di tre ore di riscaldamento. La perdita di peso fu di gr. 0,0471 ossia 14,03 %.

Il calcolato per $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$ e 13,87 % H_2O .

Inoltre gr. 0,2871 dettero col trattamento sudescritto gr. 0,1000 di CuO ossia 27,8 % di Cu — Calcolato 28,04.

Da questi dati mi ritengo autorizzato a concludere che il sale ramico è rappresentato dalla formola $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$ e non ha la composizione $C_7H_5NO_2Cu$ che richiede Cu % 32,00, o come si vedrà in seguito la comp. $(C_7H_5NO_2)_2Cu$ che richiede Cu % 18,93.

L'evaporazione dell'etere lascia l'acido libero sotto forma di una massa cerosa colorata in rosso-bruno che per soggiorno in essiccatore diventa più concreta. Si scioglie un po' nell'acqua e la soluzione dà intensa colorazione rosso-viola col cloruro ferrico. Si trattò la massa con acqua (circa gr. 0,2 con 2 cm.³ di acqua) lasciandola digerire alla temperatura ordinaria; il filtrato, incolore, svaporato nel vuoto lasciò un tenue residuo cristallino che col disseccamento sull'acido solforico nel vuoto si colorò in giallo-rosso. Questo residuo del peso di 1 a 2 mg. al massimo, fuse completamente a 86-90° in un liquido rosso, e dà sempre, trattato con acqua, una soluzione che col cloruro ferrico si colora intensamente in rosso-viola.

L'acido benzidrossamico è descritto nel Beilstein come cristallizzato in lamine o tavole fusibili a 124-125°, e dal prof. Rimini col punto di fusione 131-132°. Ho preparato per istituire esperienze di confronto, l'acido benzi-

drossamico secondo le prescrizioni del prof. Rimini (¹), variando solo la quantità di acido acetico adoperata per neutralizzare l'alcalinità della massa dopo la reazione: mentre egli neutralizza solamente, io ho reso acido con un leggero eccesso, perchè lasciando depositare il sale ramico con eccesso di acetato ramico, questo eccesso si trovi sempre in presenza di acido acetico, per impedire la formazione di acetati basici insolubili.

Il sale di rame dell'acido benzidrossamico è rappresentato dalla formola

$$\left(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \right)_2 \text{Cu},$$

perchè alla determinazione del rame dette il seguente risultato.

Gr. 0,1345 sale disseccato fino a costanza di peso nel vuoto sull'acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0,0318 di CuO, per cui in 100 p.

	Trovato	Calcolato
Cu	18,88	18,93

È una polvere micro-cristallina di color azzurro-chiaro, che riscaldata lentamente si decompone senza deflagrazione. L'acido libero cristallizza dall'acqua in cristalli aghiformi arborescenti fusibili a 126-127°.

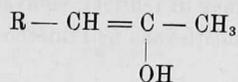
Il *fenil-etilchetone* trattato nelle stesse condizioni di alcalinità coll'acido del Piloty non dà la minima formazione di composto idrossamico come prevedo nella Nota stampata qualche mese fa in questi Rendiconti.

Tanto l'anisilmetilchetone ottenuto per disidratazione del glicole dell'anetolo, quanto il benzil-metilchetone non danno composto ramico che si colora in rosso-viola col percloruro di ferro, quando invece di adoperare l'acido del Piloty e sovrasaturarlo di alcali, si adoperi il suo sale sodico, preparato colle quantità stechiometriche di etilato sodico e soluzione alcoolica dell'acido libero, e quindi la reazione del collega Angeli può sempre essere impiegata come diagnostica delle aldeidi. Se invece la reazione si fa nelle condizioni di alcalinità adottate dal prof. Rimini, alcuni chetoni possono dare composti ramici che si colorano in rosso-viola col cloruro ferrico e quindi confondersi colle aldeidi.

Non sono poi d'accordo sul modo d'interpretare l'azione dell'eccesso di alcali sui chetoni proposto dal collega Angeli, od almeno le sue esperienze descritte troppo sommariamente non mi danno la convinzione che fra i prodotti dell'azione degli alcali sui chetoni sperimentati si trovi l'acido benzidrossamico. Le esperienze su descritte sul benzil-metilchetone mi dimostrano che il sale di rame ottenuto non è il sale di rame dell'acido benzidrossamico sia per la composizione sia per le proprietà fisiche. Perciò mi pare

(¹) Gazz. chim. ital. T. 31, II, 1901, pag. 86.

più conforme ai fatti osservati l'interpretazione proposta nella mia Nota citata, che cioè coll'acido di Piloty reagisca la forma enolica del chetone



forma enolica che si produce per azione dell'alcali, perchè il chetone ottenuto dal glicole dell'acetolo, come il benzil-metilchetone non decolorano la prima goccia di soluzione $\frac{\text{N}}{10}$ di bromo (1). Tale forma enolica non pare prodursi coi chetoni $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} - \text{CH}_3$, e quindi la mancanza della formazione del composto nitrossilico che produce il composto ramico insolubile.

Meccanica. — Sul principio di reciprocità. Nota di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Il teorema che qui mi propongo di esporre può, sotto un certo aspetto, considerarsi come una particolare forma, nuova s'io non m'inganno, di quel principio di reciprocità che occupa meritatamente, nella teoria dell'elasticità, uno dei più cospicui posti, sia per l'elegante semplicità che gli è caratteristica, sia ancora per la meravigliosa abbondanza dei problemi nei quali esso trova utile applicazione.

Sotto questa nuova sua forma, esso riduce, in ogni caso, il problema della ricerca delle caratteristiche della sollecitazione relativa ad una data sezione di un sistema elastico (ovvero della reazione di un dato suo vincolo) prodotta da una qualsiasi condizione di carico, al problema, sempre più semplice, dell'analisi delle variazioni di configurazione di cui lo stesso sistema divien suscettibile dopo che in esso siasi praticato un conveniente taglio; applicato al caso di un'unica forza esterna concentrata ed unitaria, esso potrebbe assumersi come la logica base di tutta quanta la teoria dei diagrammi d'influenza delle tensioni elastiche.

A questa teoria le cui varie parti vengon di solito trattate coi metodi i più disparati, esso potrebbe conferire quella medesima omogeneità e semplicità che, nella teoria dei diagrammi d'influenza delle deformazioni, si ottiene mediante l'applicazione diretta del noto e geniale enunciato che, dello stesso principio, venne dato dal Maxwell.

In un qualsiasi sistema elastico, comunque vincolato, in equilibrio sotto l'azione di forze date, si può sempre immaginare praticato un taglio in modo

(1) Vedi Hurt H. Meyer. Liebig's Ann. 380, 1911, 212.