

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCX.
1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Infatti sarà

$$F_s \left| \left[f(t) \right] \right|_x = f_s(x)$$

$$F_s \left| \left[f(t-h) \right] \right|_x = f_s(x-h).$$

Ma

$$F_i \left| \left[f_s(t-h) \right] \right|_{x+h} = F_i \left| \left[f_s(t) \right] \right|_x$$

quindi

$$F_{i,s} \left| \left[f(t-h) \right] \right|_{x+h} = F_{i,s} \left| \left[f(t) \right] \right|_x$$

come si doveva dimostrare.

È facile riconoscere che questa proposizione vale anche senza che sia soddisfatto il postulato della dissipazione dell'azione ereditaria. D'altra parte si riconosce che se F_1, F_2, \dots, F_n sono continue rispetto a $f(t)$ ed esse soddisfano al postulato della dissipazione dell'azione ereditaria vi soddisferanno anche le $F_{i,s}$. Potremo quindi enunciare il

Corollario. *Il sistema delle funzioni (7) continue e che verificano alle condizioni del ciclo chiuso e di tutte quelle che possono ottenersene colle operazioni (8) formano un gruppo.*

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

AUTOSSIDAZIONI IV.

Le esperienze che descriviamo in questo capitolo riguardano il contegno di alcuni acidi organici nell'ossidazione spontanea alla luce, senza l'intervento di altre sostanze. Recentemente C. Neuberg⁽¹⁾ e A. Benrath⁽²⁾ hanno pubblicato interessanti osservazioni sulla ossidazione di alcuni acidi alla luce in presenza di sali d'uranio e di sali ferrici. Di queste osservazioni abbiamo tenuto debito conto.

Gli acidi da noi studiati finora sono quasi esclusivamente ossiacidi, che si alterano alla luce in presenza di ossigeno senz'altri interventi, con relativa facilità. Abbiamo peraltro fatto qualche osservazione anche con gli acidi

⁽¹⁾ Biochemische Zeitschrift, vol. 13, pag. 305 (1908). Vedi anche le esperienze di Fay, R. Meyer's, Jahrbuch der Chemie, 1906, pag. 504 e 508, e di Wisbar, L. Annalen, vol. 262, pag. 232.

⁽²⁾ L. Annalen, vol. 382, pag. 222 (1911).

della serie grassa propriamente detta, ed abbiamo trovato che essi pure sono intaccati all'ossigeno alla luce sebbene offrano maggior resistenza. Di queste esperienze ancora incomplete diremo in altra occasione.

Acido lattico. — In tre matracci della capacità di 2 1/2 litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce dal 26 aprile al 1° novembre, in ciascuno 5 gr. d'acido lattico ordinario sciolto in 100 gr. d'acqua. I matracci chiusi alla lampada vennero sterilizzati prima dell'esposizione. Aprendoli si notò un lieve assorbimento; i matracci, oltre ad ossigeno rimasto in eccesso, contenevano *anidride carbonica*.

Il liquido, che aveva l'odore marcato di *aldeide acetica*, venne distillato. Nelle prime porzioni si accumulò l'aldeide, che fu riconosciuta per mezzo della p-nitrofenilidrazina. Il nitroidrazone, purificato dall'etere petrolico, dette aghi dorati che fondevano a 127°-128°. Hyde dà per questo composto il punto di fusione 128°,5⁽¹⁾.

Le porzioni successive del distillato contenevano *acido acetico*, che venne riconosciuto a sua volta per mezzo del sale argentario.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per C ₂ H ₃ O ₂ Ag
Ag	64,30	64,66

Tanto Neuberg mediante i sali d'uranio, quanto Benrath con l'azione del cloruro ferrico, ottennero dall'acido lattico anidride carbonica ed aldeide. Come si vede, l'acido lattico è peraltro direttamente antossidabile alla luce, senza bisogno di ulteriori interventi.

Acido mandelico. — Appariva interessante di ricercare se questo acido da solo avesse un contegno analogo al lattico⁽²⁾: lo ha difatti; solamente è da osservare che l'aldeide benzoica, in parte si ossida ulteriormente ad aldeide salicilica.

L'esposizione venne fatta, analogamente, in due matracci di 3 1/2 litri con 5 gr. di acido mandelico e 100 di acqua per ciascuno, dal 29 maggio al 1° novembre. Il contenuto dei medesimi dopo l'insolazione, è formato da un liquido giallo ed alquanto resina bruna. Aprendoli, si notò una decisa aspirazione; il gas residuo conteneva *anidride carbonica*.

Tutto il prodotto venne distillato con vapore acqueo ed il liquido passato (200 cc.) neutralizzato con carbonato sodico. Estraendo ora con etere ripetutamente e separatamente, si ha che nel primo estratto predomina l'*aldeide benzoica*, mentre i successivi sono più ricchi di *aldeide salicilica*. La prima venne riconosciuta anche mediante il suo semicarbazone, che pu-

⁽¹⁾ Berichte, vol. 32, pag. 1813.

⁽²⁾ Vedi Benrath, loc. cit., pag. 226.

rificato dall'alcool, fondeva a 216°. Thiele (1) dà per questo composto il punto di fusione 214°.

L'aldeide salicilica si manifestò col suo odore caratteristico e la reazione col cloruro ferrico. Acidificando poi il liquido ed estraendo nuovamente con etere si ebbe l'*acido benzoico*, che peraltro conteneva piccole quantità di *acido salicilico*: tanto è vero che facendo la reazione col cloruro ferrico, si ebbe il precipitato carnicino caratteristico dell'acido benzoico, ed il liquido filtrato appariva colorato in violetto.

Acido malico. — Di questo acido vennero esposti, in 5 matracci della capacità di 5 litri, 10 gr. sciolti in 200 d'acqua per ciascuno dei matracci, durante i mesi dal 3 maggio al 1° novembre. Aprendo i recipienti, si notò un eccesso di pressione dovuta all'anidride carbonica. Svaporando 25 cc. della soluzione che corrispondono a 1,25 gr. dell'acido impiegato, si ebbe un residuo fisso, seccato sull'acido solforico, di 0,6 gr.; però circa la metà dell'acido malico s'era trasformata per ossidazione alla luce in prodotti volatili.

Questi vennero determinati in due prove distinte. Anzitutto si distillarono 150 cc. del prodotto, corrispondenti a 7,5 gr. d'acido malico, fino a che il liquido che passava più non era acido. Il distillato richiese 23 cc. di soluzione normale di carbonato sodico per la sua completa saturazione. Questo liquido, ridotto a piccolo volume, venne precipitato con nitrato d'argento frazionatamente. Tutte le porzioni furono fatte cristallizzare dall'acqua e siccome annerivano, vennero bollite fino all'esaurimento della riduzione, che può essere considerata quale indizio della presenza di *acido formico*. Le singole frazioni dettero numeri corrispondenti al sale argentario dell'*acido acetico*.

	Trovato		
	prima	ultima	Calcolato per C ₂ H ₃ O ₂ Ag
Ag	64,15	64,23	64,66

In un'altra prova, il distillato raccolto venne sottoposto ad una seconda distillazione e diviso in due porzioni. La più volatile aveva odore di *aldeide acetica*, che poté essere isolata in forma del suo composto con la p-nitrofenilidrazina; il p-nitroidrazone ottenuto fondeva a 128-129°. Come già si disse, Hyde (2) trovò 128°,5. La porzione che restò in dietro, trattata anche essa con una soluzione acetica di p-nitrofenilidrazina, dette un abbondante precipitato, che fondeva a 180° e corrisponderebbe al p-nitrofenilidrazone dell'*aldeide formica*, il quale, secondo E. Bamberger, fonde a 181-182°.

La parte non volatile del prodotto, che conteneva tutto l'acido malico rimasto inalterato, dette anch'essa colla fenilidrazina e con la p-nitrofenil-

(1) L. Annalen, vol. 270, pag. 34.

(2) Loc. cit.

idrazina dei precipitati, ma il loro aspetto e la loro quantità non permisero uno studio ulteriore.

A. Benrath osservò che per azione del cloruro ferrico alla luce, l'acido malico si scinde segnatamente in aldeide ed anidride carbonica; e C. Neuberg notò coi sali d'uranio la formazione di acidi chetonici. Dalle nostre ricerche risulta dunque che l'acido malico senza altri interventi si ossida assai largamente e profondamente per azione della luce.

Acido tartrico. — L'esposizione venne fatta in parecchie bottiglie da 5 litri piene d'ossigeno, contenenti ciascuna 20 grammi di acido tartrico e 100 d'acqua, dal 13 febbraio al 1° novembre.

Prendo i recipienti, si notò eccesso di pressione, dovuta ad *anidride carbonica*. Il contenuto di 8 bottiglie venne trattato senz'altro con acetato di fenilidrazina, che determinò dopo qualche tempo la formazione d'un abbondante precipitato cristallino di colore rossastro, che pesava 28 grammi. Esso venne lavato a freddo con alcool: si ha così un residuo colorato in giallo-aranciato il quale per mezzo del benzolo potè, con ripetute cristallizzazioni, esser scisso in due prodotti.

La parte meno solubile, purificata ulteriormente dall'alcool, si presentò in prismetti colorati in rosso-bruno, che fondevano a 208-209°. Il composto è l'*osazone dell'acido piruvico*, descritto per la prima volta da Will⁽¹⁾ nel trattamento del collodione con alcali, e poi dal Nastvogel⁽²⁾; è stato ottenuto anche dal Neuberg⁽³⁾, dai prodotti di ossidazione dell'acido aspartico e dell'acido malico coll'intervento di sali d'uranio.

Quest'ultimo autore dà il punto di fusione 206-207°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_2N_4$
C	63,95	63,83
H	5,41	5,00
N	19,96	19,85

Ne abbiamo preparato anche il sale sodico, che si presentò in aghi larghi giallo-aranciati, dal punto di fusione 239°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_2N_4.Na$
Na	7,18	7,56

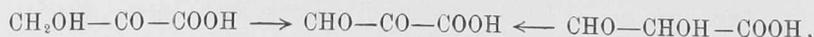
Sulla indole dell'acido, da cui proviene l'osazone ora descritto, non ci si può esprimere con certezza senza averlo esaminato allo stato libero. I tentativi da noi fatti in proposito non ebbero buon esito: a noi pare più pro-

⁽¹⁾ Berichte, vol. 24, pag. 413.

⁽²⁾ L. Annalen, vol. 248, pag. 87.

⁽³⁾ Loc. cit., pagg. 308 e 318.

babile che si tratti dell'acido aldeidochetonico, piuttosto che non di quelli ossidrilici:



che devono dare naturalmente lo stesso osazone:



La parte più solubile dell'osazone greggio, purificata dall'etere e poi dal benzolo, si presentò in fogliette gialle dal punto di fusione 175°. Il composto è l'*osazone del gliossale*, che, secondo E. Fischer, fonde a 177° (1).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₄ N ₄
C	70,53	70,59
H	6,27	5,88
N	23,35	23,53

I due prodotti si formano in quantità pressochè uguali. Per verificare se, oltre a questi, fossero contenuti nello osazone greggio altri corpi, abbiamo esaminato tutti i liquidi rimasti indietro nelle operazioni ora descritte. Dopo avere evaporato i solventi, si trattò il residuo con carbonato sodico. Estraeendo con etere, si ebbe dall'estratto nuovamente l'osazone del gliossal. Le soluzioni alcaline acidificate con acido solforico, dettero un precipitato, che fu riconosciuto non essere altro che l'osazone dell'acido ossipiruvico. Oltre a questi, non abbiamo potuto osservare la presenza di altri prodotti all'infuori di *acido formico*.

A. Benrath per azione del cloruro ferrico ottenne dall'acido tarttrico: aldeide formica, gliossale ed acido gliossilico. C. Neuberg coll'intervento di sali d'uranio: gliossale ed acidi chetonici non ulteriormente determinati.

Acido citrico. — In due matracci di 2 1/2 litri vennero esposti in ciascuno, dal 14 maggio al 1° novembre, 5 grammi dell'acido in 100 d'acqua. I matracci vennero sterilizzati in stufa dopo essere stati riempiti e saldati.

Apredoli, si notò un leggero eccesso di pressione dovuto ad *anidride carbonica*, e si avvertì intenso l'odore di *acetone*. Questi sono i due soli prodotti di ossidazione spontanea, che noi abbiamo potuto riconoscere.

L'acetone venne isolato nel distillato per mezzo della p-bromofenilidrazina. Il p-bromoidrazone ottenuto, fondeva a 92° e si presentava, purificato dall'etere petrolico, in grandi squame seriche quasi prive di colore. Neufeld (2) dà per questo composto il punto di fusione 93°.

(1) Berichte, vol. 26, pag. 96.

(2) L. Annalen, vol. 248, pag. 95.

Vogliamo ancora aggiungere che non si può escludere che nella ossidazione dell'acido chinico si sia formato anche il *chinone*, perchè è ben noto quanto questo corpo sia alterabile alla luce.

Acido piromucico. — Abbiamo voluto studiare il comportamento di questo corpo, come un primo esempio di un acido non saturo, ciclico per ossigeno. Diremo subito che si forma la *semialdeide dell'acido maleico*, $\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, che prima Limpricht (¹) e poi meglio H. Fecht (²) ottennero per trattamento dell'acido piromucico con bromo in soluzione alcalina.

Abbiamo esposto 4 matracci di 2 1/2 litri pieni d'ossigeno contenenti ciascuno 5 grammi dell'acido e 100 d'acqua, dal 24 maggio al 1° novembre. Aprendo i matracci, si notò lieve aspirazione; il gaz conteneva *anidride carbonica*. Il liquido colorato debolmente in giallo riduce il liquore di Fehling; bollito con barite, dà, come osservò Limpricht, un precipitato giallo; colla fenilidrazina, un abbondante precipitato giallo.

Concentrandolo a pressione ridotta, si ottiene un distillato acido, che non precipita colla fenilidrazina; esso riduce a caldo il nitrato d'argento e però è probabile che contenga acido formico.

Per separare l'aldeide prodottasi nell'autossidazione, ci siamo serviti dell'*idrazone* e dell'*ossima* descritti dal Fecht. Trattando il liquido primitivo dopo averlo concentrato, con fenilidrazina, si ottiene subito un precipitato giallo-aranciato che, seccato nel vuoto, pesava 2,8 grammi, da 5 grammi d'acido piromucico. Nel carbonato sodico non si scioglie completamente; la parte insolubile è un lieve residuo colorato in rosso-aranciato. Il prodotto principale, riottenuto dalla soluzione alcalina, venne purificato dal benzolo. Si ebbero cristalli lanceolati, colorati in giallo, che fondevano a 157°. Fecht dà il punto di fusione 158-159°. Non ostante ripetute purificazioni dal benzolo, non si ebbe all'analisi numeri sufficientemente esatti.

	Trovato		Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$
N	14,13	14,20	14,74

Però abbiamo voluto preparare, pel confronto diretto, il composto ottenuto seguendo la prescrizione del Fecht, ed ebbimo un prodotto, che fondeva pure a 157° e, mescolato al nostro, non ne abbassava il punto di fusione.

Tuttavia, per maggiore sicurezza, ci sembrò desiderabile di separare la aldeide anche in forma dell'*ossima*. Al liquido primitivo, ridotto per concentrazione a bassa pressione ad un quarto del suo volume, abbiamo aggiunto una soluzione di cloridrato d'idrossilammina (3 grammi). Dopo qualche tempo si separarono mammelloncini colorati lievemente in giallo (1,3 gr.).

(¹) L. Annalen, vol. 165, pag. 285 (1873).

(²) Berichte, vol. 38, pag. 1272 (1905).

Dal filtrato si ottenne, per estrazione con etere, dell'altro prodotto, che potè essere facilmente liberato dall'acido piromucico rimasto inalterato per mezzo del benzolo, in cui l'ossima non si scioglie neppure a caldo. Quest'ultima venne infine purificata dall'etere. Si ebbe così una massa bianca cristallina, che deflagra verso i 130°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per C ₄ H ₅ O ₃ N
C	41,92	41,73
H	4,73	4,35
N	12,31	12,17

Infine, seguendo le indicazioni di Fecht, abbiamo trasformato l'ossima nell'etere dimetilico dell'acido fumarico (trasformazione di Beekmann), che fonde a 102°.

Acido cinnamico. — In 4 bottiglie da 5 litri vennero esposti complessivamente 40 grammi di questo acido con 200 d'acqua, dal 25 aprile al 9 dicembre. Il loro contenuto era formato da un liquido colorato in giallognolo e di una massa cristallina brunastra.

Quest'ultima venne separata per filtrazione: essa era formata dall'acido rimasto inalterato e dal polimero, *acido α-trussilico*, dal punto di fusione 277-278°, che tanto noi ⁽¹⁾ quanto Riiber ⁽²⁾ osservammo formarsi dall'acido cinnamico alla luce. Da 10 grammi di acido cinnamico ne ottenemmo 6,5 grammi.

Il filtrato conteneva *aldeide benzoica*, che venne separata in forma dal suo fenilidrazone dal punto di fusione 152°, ed inoltre *acido benzoico* ed *acido formico*.

* * *

Cogliamo questa occasione per fare alcune osservazioni intorno ad un lavoro del dott. Giuseppe Inghilleri, pubblicato circa due anni fa, che tratta di una sintesi di materie zuccherine (sorbosio) alla luce ⁽³⁾. Siccome ci parve che il detto lavoro contenesse alcune inverosimiglianze, lo abbiamo subito rifatto per nostra curiosità, ma senza attribuirvi altra importanza. Ora peraltro vediamo che i risultati dell'Inghilleri sono ricordati nella letteratura fotochimica e riportati anche in un recente trattato di chimica biologica ⁽⁴⁾; crediamo però necessario di rendere noto che noi non li abbiamo potuti confermare.

(1) Vedi la nostra VI Nota. Questi Rendiconti, vol. 12, II, pag. 529 (1903).

(2) Berichte, vol. 35, pag. 2908. Vedi anche I. Bertram e R. Kürsten, Berichte, Ref., vol. 28, pag. 387 (1895).

(3) Zeitschrift für physiologische Chemie, vol. 71, pag. 105 (1911).

(4) Victor Grafe. Einführung in die Biochemie, 1913, pagg. 34 e segg.

Noi abbiamo ripetuto l'esperienza descritta dall'Inghilleri, esponendo alla luce 200 cc. di formalina al 40 % e 12 grammi di acido ossalico cristallizzato, in due tubi, dal 26 maggio al 1° novembre; ma non abbiamo ottenuto che 0,4 grammi di un residuo gommoso, quale si ha pure, sebbene in minore quantità, per completo evaporamento della formalina del commercio.

Anche questa volta vogliamo ricordare l'aiuto prestatoci dal dottore G. B. Bernardis.

Geologia. — *La zona serpentinoso della Liguria occidentale.*

Nota I del Socio CARLO DE STEFANI.

La regione che esamino è situata fra Scrivia e Polcevera ad est, Bormida e Letimbro a ovest, il mare a sud, la valle del Pò a nord.

Le rocce serpentinoso della Liguria occidentale erano state fin dal 1846 attribuite dal Pareto al terziario insieme con quelle del rimanente Appennino, opinione seguita da altri, e anche da me, fino a che nel 1883 Issel e Mazzuoli ⁽¹⁾ con un accurato studio compiuto nel versante destro della valle di Polcevera sostennero che le Serpentine e le rocce concomitanti situate a ponente dei calcari triassici erano più antiche di quelle veramente eoceniche situate a levante, e più antiche dei calcari. Come avviene, specialmente in geologia, quando autorevoli scrittori emettono una nuova opinione con sussidio di replicate osservazioni locali, accettai io pure quest'ultima opinione, non si però che col tempo si venissero formando in me dei dubbi, parziali da prima, poi sempre crescenti, fino a che fui indotto ad una convinzione diversa ed a tornare all'opinione antica del Pareto.

Ne dò ora le ragioni, adducendo una serie di spaccati, secondo i miei appunti.

Intanto nel 1911 Termier e Boussac ⁽²⁾ pubblicarono su queste regioni una Nota nella quale sostennero:

1° Gli affioramenti del Trias fra Sestri Ponente ed Isoverde rappresentano i resti di un anticlinale.

2° La zona delle pietre verdi ad ovest e ad est dei medesimi appartengono ad un medesimo terreno solo diversamente metamorfosato.

3° La zona della valle Polcevera rappresenta una serie comprensiva di terreni post-triasici.

⁽¹⁾ L. Mazzuoli ed A. Issel. *Nota sulla zona di coincidenza delle formazioni ophiolitiche eocenica e triasica della Liguria occidentale* (Boll. R. Com. geol., 1884, n. 2).

⁽²⁾ P. Termier et J. Boussac, *Sur l'existence dans l'Appennin Ligure au nord-est de Gènes d'un passage latéral de la série cristallphyllienne dite des schistes lustrés à la série sédimentaire ophiolitique de l'Appennin* (C. R. Acc. des Sc., Paris, tome 152, pag. 1361. 1811).