

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 23 novembre 1913.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

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

Autossidazioni VI.

È noto che nelle autossidazioni si rende attivo l'ossigeno in guisa che se v'è presente una sostanza, per se stessa, non autossidabile, questa può essere ossidata. Il fenomeno potrebbe spiegarsi con la formazione intermedia di un perossido ⁽¹⁾, il quale agirebbe o sulla sostanza stessa o su altre che ordinariamente non sono in grado di fissare l'ossigeno. Un'esperienza che illustra assai bene queste vedute è quella, assai conosciuta, della benzaldeide a cui sia aggiunta una soluzione di carminio d'indaco: quest'ultima, che per se stessa non è autossidabile, si scolora assai presto all'aria, per la presenza della benzaldeide, massime se esposta alla luce solare.

Recentemente sono state fatte in proposito, cioè sulla reciproca influenza di sostanze organiche nell'autossidazione alla luce, interessanti esperienze da parte di H. Suida ⁽²⁾ e di A. Benrath assieme a A. von Meyer ⁽³⁾. Questi ultimi

⁽¹⁾ Vedi il bel libro di C. Engler e J. Weissberg, *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxidation*, Braunschweig 1904; ed anche l'interessante Nota di Fritz Weigert, *Ueber Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung*, *Berichte*, 46, pag. 815 (1913).

⁽²⁾ Monatshefte 1912, pag. 1277.

⁽³⁾ *Berichte*, 45, pag. 2707.

ottennero dal fenantrenchinone, che per se stesso non è autossidabile, l'acido difenildicarbonico in presenza di toluolo e degli xiloli, che, come noi abbiamo dimostrato (¹), sono autossidabili in alto grado. Benrath e von Meyer ammettono la formazione di un composto intermedio di addizione, che sarebbe atto a fissare l'ossigeno, scomponendosi nell'acido difenildicarbonico ed in aldeide benzoica. Noi peraltro vorremmo per ora astenerci da ogni tentativo di spiegazione, aspettando di avere accumulato un maggior numero di osservazioni.

Le esperienze che descriviamo ora, e quelle che ci proponiamo di eseguire in seguito, furono provocate dall'aver osservato che non tutte le sostanze organiche sono autossidabili alla luce, ma che anzi si riscontrano varie assai interessanti eccezioni. Così avevamo trovato che gli alcoli etilico ed amilico, la glicerina e la mannite, il glucosio e poi ad es. la naftalina, non si ossidano alla luce; ed abbiamo però pensato di accoppiarli con sostanze autossidabili per vedere se in tutti questi casi fosse possibile di determinare l'ossidazione indiretta. Le esperienze ci dettero risultati positivi. Fra le sostanze autossidabili abbiamo prescelto quelle che ci avrebbero dato minor noia nella elaborazione del prodotto dell'insolazione, e però abbiamo adoperato il toluolo e gli xiloli. I risultati furono i seguenti:

Alcool etilico e paraxilolo. — L'esposizione venne fatta in matracci da 5 litri, contenenti ciascuno 10 gr. di alcool, 8 di paraxilolo e 100 d'acqua, durante i mesi dal 12 giugno al 7 ottobre. Il liquido diventa leggermente giallo, e si separano relativamente notevoli quantità d'acido p-xililico. Aprendo i matracci, si osservò una forte aspirazione. Il contenuto dei medesimi venne neutralizzato con carbonato sodico e distillato con vapore acqueo per liberarlo dall'alcool e dal paraxilolo rimasti inalterati. Il residuo, acidificato con acido solforico, dette un precipitato di *acido paraxililico* (4,1 gr.); liberato completamente da questo, anche per estrazione con etere, venne nuovamente distillato. Si ebbe così un liquido contenente l'*acido acetico*, da cui per salificazione frazionata si prepararono tre frazioni del sale argentario. Queste annerivano per ebollizione con acqua, da cui furono cristallizzate.

Analisi:

	Trovato			Calcolato per $C_{12}H_{10}O_2 Ag$
Ag	64,24	64,25	64,51	64,66

L'alcool etilico esposto per se stesso in soluzione acquosa, 10 gr. in 100 d'acqua, in un matraccio da 2½ litri dal giugno al novembre, rimase inalterato, cioè la soluzione si mantenne neutra, nè si ebbe la presenza d'aldeide acetica.

Alcool amilico e paraxilolo. — Le due sostanze mescolate nel rapporto di 8 gr. della prima e 10 della seconda in presenza di 100 d'acqua vennero

(¹) Vedi la nostra XXI Nota in questi Rendiconti, vol. XX, 2°, pag. 673.

esposte in due matracci da 5 litri, dall'11 giugno al 30 settembre. Anche in questo caso si separarono delle croste cristalline d'acido paraxillico, e, aprendo i matracci, si ebbe forte aspirazione.

L'elaborazione del prodotto venne fatta analogamente a quella precedente. Si ebbero dai 10 gr. di paraxilolo impiegati, gr. 4,9 di acido paraxillico. Il distillato acido venne neutralizzato per un terzo con carbonato sodico per fissare tutto l'acido formico, ed indi nuovamente distillato. Dal liquido raccolto, neutralizzato a sua volta con carbonato sodico e concentrato, si ebbero, per precipitazione frazionata con nitrato argentario, le seguenti frazioni:

Analisi:

	Trovato				Calcolato per $C_8H_8O_2 Ag$
Ag	51,93	52,09	53,07	53,92	51,67

Queste analisi dimostrano la presenza di *acido valerianico*, ma provano altresì quella di un acido più basso.

La terza parte del distillato primitivo, trattenuta nella neutralizzazione incompleta, fu a sua volta sottoposta ad analogo trattamento, cioè neutralizzata per un terzo. Col distillato vennero preparate due frazioni del sale argentario.

Analisi:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2 Ag$
Ag	51,59	52,09	51,67

Il residuo conteneva segnatamente *acido formico*, perchè il precipitato con nitrato d'argento anneriva fortemente, massime per ebollizione con acqua.

L'alcool amilico per sè stesso non si ossida alla luce; 10 gr. con 100 di acqua in un matraccio da 5 litri, restarono esposti alla luce dal giugno al novembre. Il contenuto rimase perfettamente neutro; non si osservò neppure la presenza di un composto aldeidico.

Glicerina e metaxilolo. — Vennero esposti 5 gr. della prima e 6 c. c. del secondo in 100 gr. di acqua, in matracci da 5 litri, dal 26 giugno al 4 ottobre. Aprendo i matracci, si notò aspirazione. Il liquido, esaurito con etere, aveva reazione fortemente acida e riduceva il liquore di Fehling lievemente: da 15 gr. di glicerina si ebbe una riduzione corrispondente a 0,58 gr. di glucosio. L'ulteriore esame dei prodotti non riuscì a buon fine, e l'esperienza deve essere ripetuta.

La glicerina, per se stessa, non si ossida. Anche dopo una esposizione dal maggio al dicembre, una soluzione acquosa al 20 % di glicerina si mantenne neutra e non riduceva il liquore di Fehling.

Mannite e paraxilolo. — Una soluzione di 3 gr. di mannite in 100 d'acqua, a cui furono aggiunti 8 gr. di paraxilolo, rimase esposta in matracci da 5 litri, dall'11 giugno al 29 settembre. Aprendo i matracci, si ebbe aspirazione; nel loro contenuto gassoso si notò la presenza di *anidride carbonica*.

Il prodotto venne esaurito con etere per eliminare il paraxilolo ed i suoi prodotti di ossidazione: si ebbero 3,7 gr. di acido paraxillico da 8 del primo. Il liquido acquoso si mantenne fortemente acido anche dopo l'estrazione con etere, e però conteneva prodotti acidi provenienti dall'ossidazione della mannite, che non abbiamo potuto riconoscere; inoltre il *mannoso*. Questo fu riconosciuto facilmente per mezzo del suo fenilidrazone, che, purificato dall'alcool acquoso, fondeva, in corrispondenza coll'indicazione di Reiss (1), a 188°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{18}O_5N_2$
N	10,35	10,37

La mannite, per se stessa, resta inalterata alla luce in presenza di ossigeno: una soluzione acquosa di mannite al 20 %, esposta in un matraccio da 3 litri dal maggio al dicembre, si mantenne neutra e non riduceva il liquore di Fehling.

Glucosio e metaxilolo. — Una soluzione di 5 gr. del primo in 100 d'acqua, trattata con 6 c. c. del secondo, venne esposta in matracci da 5 litri (naturalmente, come sempre, pieni di ossigeno), dal 27 giugno al 12 ottobre. Si notò pressione negativa nell'aprirli, e presenza di *anidride carbonica*.

Il trattamento fu analogo a quello della precedente esperienza: il liquido esaurito con etere, fortemente acido, venne precipitato a freddo con acetato di fenilidrazina. Il composto ottenuto, purificato dall'acetone, fondeva a 206°, che è il punto di fusione del *fenilglucosazone*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{22}O_4N_4$
N	15,73	15,64

Il glucosio, che per se stesso non è autossidabile alla luce, in presenza di metaxilolo si trasforma nel glucosone ed in altri prodotti acidi da noi non ulteriormente studiati. Alla luce ultravioletta, come trovarono Euler e Lindberg (2), il glucosio si scinde parzialmente in modo complesso.

Naftalina e toluolo. — Nella nostra XXIV Nota (3) abbiamo fatto notare che la naftalina si altera assai debolmente alla luce, in presenza di ossigeno: dopo l'insolazione, si ha una reazione appena acida. Ci parve però interessante di ricercare se la naftalina potesse ossidarsi alla luce per la presenza di un corpo autossidabile come il toluolo.

Rimasero esposti al sole, dall'11 giugno al 7 ottobre, due matracci da 5 litri, contenenti ciascuno 5 gr. di naftalina, 10 gr. di toluolo e 100 d'acqua. Durante l'insolazione, si forma una soluzione gialla, contenente in sospensione

(1) Berichte 22, pag. 610.

(2) Biochemische Zeitschrift, vol. 39, pag. 418.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXII, 1°, pag. 131.

un liquido oleoso e alquanto materia rossastra amorfa. Aprendo i matracci, si notò aspirazione.

Il prodotto venne distillato con vapore per eliminare il toluolo e la naftalina, rimasti inalterati, nonchè l'acido benzoico. Il liquido acquoso che restò indietro, liberato, per filtrazione, della parte resinosa in esso sospesa, aveva una reazione marcatamente acida. Esaurito con etere, si ebbe un residuo in parte cristallizzato, d'un odore particolare. Purificandolo dall'acqua col nero animale, si poterono ottenere grossi cristalli senza colore, che avevano tutte le proprietà dell'*acido ftalico*. Il loro punto di fusione, 195° , si mantenne inalterato per aggiunta di acido ftalico autentico.

Dall'esperienza ora descritta si vede pertanto che in queste condizioni la naftalina si ossida profondamente alla luce: resta ancora da accertare quali siano i prodotti che accompagnano l'acido ftalico.

In fine ricordiamo con gratitudine l'aiuto prestatoci dal sig. Emilio Sernagiotto.

Meccanica. — Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida.
Nota del Corrisp. E. ALMANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — Efflusso da un recipiente forato sul fondo.
Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Si consideri un recipiente a sezione rettangolare [fig. 1]. Un liquido pesante, in esso contenuto, effluisce attraverso un foro piccolissimo O , praticato nel mezzo del fondo. Più precisamente, si immagini il foro O messo in comunicazione dall'esterno, con una pompa aspirante, il cui regolare funzionamento assicuri un efflusso, attraverso il foro, di portata costante q .

Sia Ω la larghezza del recipiente, ed $H_0 > \Omega$ l'altezza iniziale del liquido sul fondo. È evidente che se l'altezza H_0 è abbastanza rilevante rispetto ad Ω , le particelle liquide vicine allo specchio libero interno hanno, per un certo tratto, traiettorie sensibilmente verticali discendenti, e velocità eguali per tutte; si ha insomma, per quel tratto, il regime uniforme per uno strato liquido attiguo al pelo libero, il quale comincia ad abbassarsi mantenendosi orizzontale. Ma è altresì manifesto che questo stato di cose si va alquanto modificando, mano mano che lo specchio libero si abbassa: arriverà un certo momento in cui, anche a vista d'occhio, lo strato attiguo