

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

dell'eclisse visto ad occhio nudo, con le belle sue colorazioni, concordanti con la pittura che ne ha fatto la signorina Modigliani.

Il dott. K. Truschkovsky, che gentilmente ha aiutato la missione in tutti i suoi preparativi, si è incaricato della osservazione e del disegno delle cosiddette *ombre volanti*, che egli ha ben osservato prima del principio della totalità e dopo la fine, col solito aspetto di striscie ondegianti, parallele, ed alternate, oscure e chiare; ed ha notato in esse pure la colorazione spettrale, che pochi osservatori hanno rilevata.

L'oscurità durante la totalità è stata notevole, assai maggiore che nel 1905, circa come a 40 minuti dopo il tramonto: il prof. Palazzo ha visto la stella *Regolo* nella costellazione del *Leone*.

Dalle osservazioni meteorologiche e magnetiche, quantunque disturbate dal tempo cattivo, il prof. Palazzo ha potuto rilevare che durante l'eclisse vi fu un forte abbassamento di temperatura dello strato superficiale del suolo, e che non vi è stata alcuna sensibile variazione speciale del magnetismo terrestre.

Il prof. Palazzo ha pure determinato gli elementi del magnetismo terrestre in Teodosia: è da notare che la declinazione è risultata orientale di circa un grado.

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

Autossidazioni VIII.

Ci sembrò interessante di conoscere il contegno di alcuni alcaloidi, ed abbiamo iniziato lo studio con la nicotina e la piperidina.

Nicotina. Vennero esposti alla luce 3 matracci da 5 litri, pieni di ossigeno, contenenti ciascuno 12 gr. di nicotina e 100 d'acqua, dal maggio al novembre. Alla fine dell'insolazione il liquido, che s'era fatto leggermente giallastro, aveva lieve reazione acida; nei palloni l'ossigeno era quasi scomparso. Dopo parecchi tentativi preliminari, abbiamo adottato per la elaborazione il seguente processo:

Il prodotto, diluito con acqua, venne trattato con 20 gr. di carbonato baritico e distillato in corrente di vapore acqueo; il distillato alcalino venne saturato con acido cloridrico e portato a secco nel vuoto. Si ebbero, così, 5,3 gr. di cloridrati.

Per accertare la natura delle basi presenti in questa parte del prodotto, i suddetti cloridrati furono trasformati in cloroaurati separando in questo modo la nicotina rimasta inalterata: Il precipitato ottenuto col cloruro d'oro,

purificato dall'acqua, fondeva a 194° ed aveva la composizione del cloroaurato di nicotina.

Analisi:		
	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2H Au Cl_4$
Au	47,15	46,79

Dalle acque madri non si poté avere un prodotto unico; vennero perciò liberate dall'oro, ed i cloridrati ottenuti vennero trasformati in cloroplatinati: così si tolsero piccole quantità di ammoniaca allo stato di cloroplatinato ammonico. Convenne ritornare ai cloroaurati: e però il liquido, liberato dal platino, venne trattato nuovamente col cloruro d'oro. Si ebbero dei cristalli gialli, aghiformi, che furono riconosciuti per il cloroaurato di *metilammina*.

Analisi:		
	Trovato	Calcolato per $CH_3NH_2 \cdot H Au Cl_4 + H_2O$
H ₂ O	4,46	4,63
		Calcolato per $CH_3NH_2 \cdot H Au Cl_4$
C	3,33	2,92
H	1,89	1,46
Au	53,04	53,07

La parte del prodotto primitivo, che rimane indietro nella distillazione con carbonato baritico, fu liberata a caldo dall'eccesso di quest'ultimo portata a secco per distillazione nel vuoto. Il residuo aveva l'aspetto di una massa bruna e resinosa. Essa venne ripresa con alcool assoluto; e per questo trattamento rimase indietro una polvere giallastra, costituita da sali baritici, i quali si poterono separare, inoltre, aggiungendo molto etere alla soluzione alcoolica concentrata. Liberata così dai sali baritici per ripetuti trattamenti con etere, la soluzione alcoolico-eterica lasciò per svaporamento uno sciroppo bruno, che costituiva la maggiore parte del prodotto, circa 30 gr. La sua purificazione presentava peraltro le maggiori difficoltà; dopo vari tentativi, ci risolvemmo di separare allo stato di picrato la base in esso contenuta. Lo sciroppo, in proporzioni di 10 gr. per volta, sciolto in acqua (1 1/2 litro), venne trattato con una soluzione satura acquosa d'acido picrico (1 1/2 litro). Si forma un precipitato resinoso, brunastro, che resta aderente alle pareti del vaso, mentre dal liquido, di apparenza lattiginosa, si può far separare, sbattendolo in un agitatore meccanico, un secondo precipitato giallo, di aspetto assai migliore. Quest'ultimo, purificato ripetutamente dall'alcool, si presentò in prismetti o in mammelloni, che fondevano a 168°. La sua composizione corrisponderebbe al picrato d'una base dalla formola

$C_{10}H_{14}N_2O$		
Analisi:		
	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{20}O_{15}N_8$
C	41,45	41,51
H	3,31	3,14

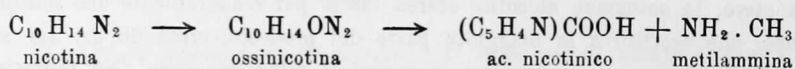
Questo prodotto ha la composizione della *ossinicotina* ottenuta da Pinner e Wolfenstein (1) per ossidazione della nicotina con acqua ossigenata. Il punto di fusione del picrato, che questi autori indicano a 154-158°, è, per altro, alquanto inferiore a quello da noi trovato. Volendo accertare la natura del composto da noi avuto, bisognerebbe riprenderne lo studio.

Il sale baritico, insolubile nell'alcool e nell'etere, sopra menzionato, venne anzitutto purificato in soluzione acquosa con nero animale ed indi trattato con la quantità voluta di acido solferico. Saporando il liquido, separato dal solfato baritico, si ebbe uno sciroppo brunastro da cui si depositarono dei cristalli che furono purificati dall'acqua. La sostanza così ottenuta si presentava in aghetti raggruppati, fusibili a 234°; e fu riconosciuta per l'*acido nicotinic*. La sua quantità era, peraltro, assai esigua (1 gr. da 36 di nicotina); ad essa corrisponde la piccola quantità di metilammina summenzionata.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per C ₅ H ₅ O ₂ N
C	58,72	58,53
H	4,06	4,06

L'autossidazione della nicotina alla luce dà, assieme con molta resina, come prodotto principale la suddetta *ossinicotina*; e, per ulteriore autossidazione di questa, l'*acido nicotinic* e la metilammina. Il processo si potrebbe rappresentare con il seguente schema, che per altro è incerto in quanto riguarda la costituzione dell'*ossinicotina*. I prodotti di ossidazione dell'*acido pirrolidinico* della nicotina potrebbero essere stati anidride carbonica ed acido formico.



Come si vede, la nicotina viene ossidata alla luce, in parte, assai profondamente.

Piperidina. Vennero esposti alla luce, dal maggio al novembre, complessivamente 40 gr. di questa base sciolti in 400 cc. d'acqua. Risultò un liquido ancora alcalino, giallo-brunastro; l'ossigeno nei matracci era quasi scomparso.

L'elaborazione venne fatta in modo analogo alla precedente esperienza. Il prodotto venne anzi tutto distillato in corrente di vapore per eliminare la base libera. Si ebbero 24 gr. di cloridrati, che furono cristallizzati dall'alcool. Il punto di fusione 240° (Ladenburg trovò 237°) trovato, è quello del cloridrato di piperidina. Con la parte rimasta disciolta si preparò il cloroaurato, ma anche questo dimostrò trattarsi della stessa base; fondeva a 216°.

(1) Berichte, vol. 24, pag. 64; ibid., vol. 25, pag. 1428; ibid., vol. 28, pag. 460; ibid., vol. 34, pag. 2412; Beilstein, vol. IV, pag. 858.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_{11}N \cdot H Au Cl_4$
Au	46,86	46,40

Il liquido rimasto indietro nella precedente distillazione, venne trattato con carbonato baritico, e nuovamente distillato. La base raccolta dette 8,2 gr. di cloridrato di piperidina. Dei 40 gr. della piperidina impiegata, si riebbbero dunque 32 gr. di cloridrato.

La soluzione rimasta indietro, venne liberata a caldo dall'eccesso di carbonato baritico, portata a secco nel vuoto; ed il residuo, colorato in bruno e di aspetto resinoso, venne trattato, come nella precedente esperienza con alcool ed etere. I sali baritici insolubili furono così separati: dal liquido alcoolico etereo si ebbe una materia sciropposa (15,9 gr.), che alla ulteriore ricerca presentò non lievi difficoltà. Una parte di essa venne salificata con acido cloridrico e trasformata successivamente in cloroaurato ed in cloroplatinato. Il primo si dimostrò nuovamente per quello di piperidina dal punto di fusione 219°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_5H_{11}N \cdot H Au Cl_3$
C	14,30	14,11
H	3,08	2,82
Au	45,98	46,40

Il secondo, preparato dalle acque madri del primo e separato dal cloroplatinato ammonico pure presente, fondeva a 200° e dette all'analisi numeri che farebbero supporre la presenza di una base ossigenata, della formula $C_5H_{11}ON$ (1).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $(C_5H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$
Pt	31,27	31,88

La quantità di questo sale era, peraltro, insufficiente per un ulteriore esame.

Un'altra parte del prodotto resinoso suddetto, venne distillata con soda caustica per eliminare le basi, e, dopo questo, acidificata con acido solforico ed esaurita con etere. Si ebbero molto acido formico ed un piccolo residuo cristallino, che, purificato dall'acqua, fondeva a 92-96°. La sua piccola quantità non consentiva un ulteriore esame; ma potrebbe darsi si trattasse di acido glutarico, che fonde a 97°,5.

(1) È probabile che si tratti dell'aldeide aminovalerianica. Vedi Wolfenstein, Berichte, vol. 25, pag. 2781; 26, pag. 2991 e Haase e Wolfenstein, Berichte, vol. 37, pag. 3228; e poi Beilstein I, pag. 949, e Supplemento I, pag. 480.

I sali baritici sopra menzionati contenevano una parte facilmente solubile nell'acqua calda, ed una assai poco solubile. Dalla prima si ebbero, dopo avere eliminato il bario con acido solforico e successiva distillazione, notevoli quantità di acido formico. Il residuo della distillazione venne unito al liquido che si ebbe dopo avere precipitato il bario della porzione meno solubile. Questa soluzione dette, per concentrazione, delle croste cristalline, che, purificate dall'acqua, fondevano a 185-186° e furono riconosciute per *acido succinico*. Ne abbiamo analizzato il sale argentario.

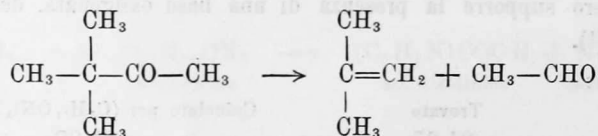
Analisi:

	Trovato	Calcolato per C ₄ H ₄ O ₄ Ag ₂
Ag	64,85	65,06

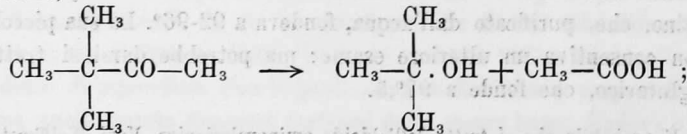
La piperidina si autossida, alla luce, in minore misura della nicotina; ma anche essa, per quanto si altera, va soggetta ad una ossidazione profonda. Si forma, anche in questo caso, come primo prodotto, una base ossigenata, che non abbiamo potuto identificare; ma non è improbabile si tratti del composto ottenuto, per la prima volta, da R. Wolfenstein, per ossidazione della piperidina con acqua ossigenata, che è un ossido isomero della aldeide δ -aminovalerianica. Quest'ultima per ossidazione con acido nitrico, dà l'acido succinico⁽¹⁾, che noi pure abbiamo trovato per i prodotti dell'autossidazione.

Aggiungeremo a questa Nota, quale appendice, i risultati dell'autossidazione della

Pinacolina. Dai nostri studi sulla scissione di questo interessante chetone alla luce⁽²⁾, appariva assai probabile che esso si scomponesse secondo lo schema



in butilene ed aldeide acetica, analogamente alla scissione aldeidica dei ciclochetoni. Siccome l'autossidazione di questi ultimi corrisponde sempre alla scissione idrolitica, così abbiamo pensato che, studiando l'autossidazione della pinacolina alla luce, si poteva trovare una conferma del processo suddetto. Così avviene di fatto; ed i prodotti ora ottenuti sono: trimetilcarbinolo ed acido acetico,



(¹) Beilstein, Supplemento, I, vol., pag. 480.

(²) Questi Rendiconti, vol. 19, I, pag. 539 (1910); e Berichte, vol. 43, pag. 1349.

il primo dà, poi, per ulteriore ossidazione, acetone, formaldeide, acido formico e carbonico. Per ossidazione della pinacolina con permanganato o con acido cromico si ottiene invece rispettivamente l'acido trimetilpiruvico ⁽¹⁾ o l'acido trimetilacetico.

Alla luce vennero esposti 7 palloni, di 3 litri, pieni d'ossigeno, contenenti ciascuno 5 gr. di pinacolina e 100 d'acqua, dal giugno al novembre. Aprendo i matracci, si svolse anidride carbonica. Il contenuto dei medesimi venne neutralizzato con carbonato sodico, impiegando 160 cc. della soluzione normale, e distillato.

Il residuo della distillazione contiene molta *aldeide formica*, che venne riconosciuta al suo composto con la p-difenildiidrazina, che fonde a 220°; per eliminare l'aldeide, si portò a secco a b. m. in corrente di anidride carbonica. Il residuo salino non reagisce con la fenilidrazina, ciò che prova l'assenza dell'acido trimetilpiruvico menzionato più sopra. Una parte del sale venne trattata col nitrato d'argento: si ebbe, a caldo, un forte annerimento causato dalla presenza di *acido formico*; e l'ebollizione venne protratta fino a completa ossidazione di quest'ultimo. Dal filtrato si ebbero gli aghi bianchi di *acetato argentario*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_2O_2Ag$
Ag	64,14	64,66

Il distillato ottenuto più sopra, che aveva spiccato l'odore di acetone e dell'alcool butilico terziario, ridotto per ulteriore rettificazione a 75 c., dette, per salatura con carbonato potassico, 17 gr. di un liquido oleoso. Per separare l'*acetone* in esso contenuto, lo abbiamo trattato a freddo con 15 gr. di cloridrato di semicarbazide in una soluzione di 15 gr. d'acetato potassico in 40 d'acqua. Dopo qualche giorno venne raccolto il precipitato (8,4 gr.) del semicarbazone dell'acetone, che, purificato dell'alcool metilico, fondeva a 190-191° ⁽²⁾.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_6ON_2$
N	36,61	36,54

Il filtrato dal semicarbazone dell'acetone venne distillato; e dal liquido passato si separò, per salatura con carbonato potassico, l'alcool butilico terziario. Per togliere le ultime tracce di acetone, il trattamento con la semicarbazide venne ripetuto. Si ebbe così un liquido che, seccato sull'ossido di bario, bolliva a 81-83°. Per l'analisi venne raccolta la porzione bollente

⁽¹⁾ Vedi Glücksmann, Monatshefte für Chemie, 1889, pag. 773.

⁽²⁾ Questo è il vero punto di fusione del semicarbazone dell'acetone. Thiele e Stange trovarono 187°. (Berichte, vol. 27, pag. 32).

a 82°, che si solidificò. Fondeva a 25°. Queste sono le costanti del *trime-tilcarbinolo* (¹).

Analisi :

	Trovato	Calcolato per C ₄ H ₁₀ O
C	64,86	64,86
H	13,36	13,51

L'autossidazione della pinacolina era completa. Il contegno di questa sostanza tanto alla scissione aldedica quanto nell'autossidazione, invoglia a studiare il comportamento, alla luce, di altri composti del genere.

Infine vogliamo ricordare il valido aiuto che durante queste ricerche ci hanno prestato, prima il dott. G. B. Bernardis, e poi il dott. Emilio Sernagiotto.

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

Le esperienze che descriviamo in questa Nota sono state fatte in seguito ad una comunicazione del dott. Eugenio Bernhard di Schwanheim sul Meno. Egli ci scriveva gentilmente, circa un anno fa (nel dicembre 1913), di avere osservato che, esponendo alla luce aldeide benzoica contenente benzoato di rame, si forma un deposito speculare di rame metallico sulle pareti del vaso, che all'oscuro scompare. Questo contegno non è limitato al benzoato di rame, perchè anche quello di piombo mostra un analogo comportamento. Egli mise a nostra disposizione queste sue osservazioni, per cui noi vivamente lo ringraziamo.

Per esaminare più attentamente questi processi, abbiamo da prima eseguito la seguente esperienza, operando in soluzione benzolica per evitare l'impiego dell'aldeide benzoica come solvente che, essendo presente in eccesso, avrebbe dato luogo alla formazione dei suoi prodotti di polimerizzazione.

Benzoato rameico ed aldeide benzoica. Alla luce vennero esposti, dal marzo al settembre, 7 tubi contenenti ciascuno 6 gr. di benzoato di rame e 2 gr. di benzaldeide sciolta in 50 c. di benzolo. Durante l'insolazione la polvere azzurra si raggruma e prende un colore brunastro, mentre sulle pareti del tubo comparisce lo specchio metallico; in fine si trova nel tubo una massa cristallina grigia, ed accanto ad essa una polvere bruna commista ad alcuni cristalli azzurri, sospeso il tutto in un liquido giallo-brunastro.

La parte solida venne raccolta in filtro; pesava 10 gr. ed era formata, per la parte maggiore, da prismetti lunghi dai 2 ai 5 mm. e dalla menzio-

(¹) Vedi Butlerow, Liebigs Annalen der Chemie, vol. 162, pag. 232.