

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

a 82°, che si solidificò. Fondeva a 25°. Queste sono le costanti del *trimetilcarbinolo* (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.

nata polvere bruna metallica. La separazione presentava da principio grandi difficoltà, perchè la sostanza cristallina si alterava assai facilmente per trattamento coi vari solventi di uso ordinario; siamo riusciti invece abbastanza bene ad asportare i cristalli dal miscuglio per mezzo di una bacchetta elettrizzata di ebanite, sulla quale essi venivano di preferenza a fissarsi. Ripetendo più volte l'operazione, abbiamo ottenuto un prodotto abbastanza omogeneo. Esso appariva formato da piccoli cristalli senza colore, che, peraltro, in massa avevano un colore grigio; nell'acqua erano insolubili; si scioglievano invece nell'acido cloridrico concentrato, dando un liquido senza colore, da cui, per aggiunta di acqua, si separava l'acido benzoico, e per trattamento con potassa un precipitato rosso di ossido rameoso. Non ostante i numeri imperfetti dell'analisi, crediamo che la sostanza in parola fosse *benzoato rameoso*.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5COO\ Cu$
C	44,61	45,50
H	2,79	2,73
Cu	35,08	34,42

Il rimanente del prodotto venne liberato da questo sale per trattamento con ammoniaca, in cui il benzoato rameoso si scioglie facilmente: escludendo l'aria, si ottiene un liquido senza colore, che altrimenti diventa intensamente azzurro. Il residuo è una polvere bruna formata in grande prevalenza da *rame metallico*.

La soluzione benzolica, colorata in giallo brunastro, all'aria, si fece verde intensa, ciò che prova che essa conteneva ancora del sale rameoso. Svaporando il solvente, rimase indietro una massa cristallina, che aveva l'odore della benzaldeide. Ripresa con etere petrolico, restarono indietro dei cristalli azzurri (2,9 gr.), evidentemente di benzoato rameoso. La parte solubile nell'etere petrolico, liberata dal solvente (29 gr.), era formata precipuamente da *acido benzoico*, che venne tolto con carbonato sodico. Il resto (9 gr.) conteneva ancora dell'aldeide benzoica, che fu eliminata col bisolfito, ed una parte oleoso-resinosa (3,2), che non venne ulteriormente esaminata.

Il benzoato rameico, per azione dell'aldeide benzoica alla luce, viene dunque ridotto a benzoato rameoso ed a rame metallico, mentre si forma acido benzoico; la reazione appartiene però alle reciproche riduzioni ed ossidazioni che la luce favorisce di preferenza. È assai probabile che l'acqua intervenga in tale processo; ma per poter affermare questo con sicurezza, converrà ripetere l'esperienza escludendo ogni traccia di umidità, ciò che ci proponiamo di fare in seguito. Intanto pubblichiamo anche una seconda esperienza fatta col benzoato di rame ed aldeide acetica.

Benzoato rameico ed aldeide acetica. Per questa prova preliminare abbiamo esposto al sole, dal maggio al dicembre, 5 gr. di benzoato rameico

sospeso in 50 c. d'aldeide acetica. La massa azzurra del primo imbrunisce a poco a poco, e in fine si trasforma in una polvere rosso-bruna, mentre sulla parete del tubo comparisce lo specchio di rame. Il liquido si mantiene senza colore.

Per l'elaborazione si filtrò; il deposito solido venne analizzato.

Analisi:
C 0,77 H 0,63 Cu 98,91

e risultò formato da rame metallico a cui aderiva poca materia organica. Venne dosato tutto il rame, che si era liberato per azione della luce, tanto quello raccolto in filtro, quanto quello aderente al tubo; e se ne ebbero 0,951 gr., da cui risulta che il 91,5 per cento del benzoato impiegato era stato ridotto a rame metallico.

Svaporando l'aldeide acetica, impiegata in eccesso, restò indietro un residuo cristallino, che aveva odore di paraldeide e di *acido acetico*. Ripreso con etere petrolico, dopo essere stato nel vuoto sulla soda, si asportò l'*acido benzoico* formatosi nella riduzione. Il residuo insolubile, di colore verdognolo, dava, con potassa in soluzione acquosa, un precipitato rosso di protossido di rame. Erano però presenti piccole quantità di sale rameoso.

Il benzoato rameoso viene dunque ridotto, alla luce, dall'aldeide acetica, prevalentemente a rame metallico, mentre si libera acido benzoico ed evidentemente si forma acido acetico. Anche questa reazione verrà ripresa; ed è pure nostra intenzione di studiare il contegno di altri sali metallici alla luce, in presenza di aldeidi e di chetoni.

Infine porghiamo i nostri ringraziamenti al dott. Emilio Sernagiotto, che ebbe efficacemente a coadiuvarci in questa breve ricerca.

Patologia vegetale. — *Il mal dell'inchiostro nelle giovani pianticelle dei castagneti e dei semenzai.* Nuova Nota del Socio GIOVANNI BRIOSI e di RODOLFO FARNETI (1).

Allorquando in un castagneto il *male dell'inchiostro* (moria) piglia piede ed infierisce, si formano di frequente in esso delle chiazze più o meno estese ove gli alberi in gruppo muoiono producendo delle radure, che veggonsi talora interamente spoglie di alberi, tal'altra disseminate di tronchi secchi, residui delle piante morte ma non abbattute.

(1) Note precedenti:
Briosi G. e Farneti R., *Sulla moria dei castagni (male dell'inchiostro)*: prima Nota (Atti Istituto botanico di Pavia, vol. XIII, pag. 291-298, con 1 tav. litogr.), anno 1908; *Intorno alla causa della moria dei castagni (male dell'inchiostro) ed ai mezzi per combatterla* (ibid., vol. XIV, pag. 47-51); *La moria dei castagni (male dell'inchiostro): osservazioni critiche ad una Nota dei sigg. Griffon e Maublanc* (ibid., vol. XV,