

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

molto probabilmente immune alle radici fino all'anno scorso ed è quest'anno infetta; così potrebbe spiegarsi la presenza delle alate.

Da un punto di vista più generale, è noto che l'infezione gallecola è sempre comparsa in un paese od in una regione posteriormente — ed anche di diversi anni — all'infezione radicolare. Così in Sicilia, in Piemonte, in Puglia, in Toscana. Non si può ciò spiegare con il necessario passaggio attraverso alle radici delle viti americane? Se le viti americane esercitassero un'attrazione per le alate di qualunque provenienza, non si potrebbe spiegare l'assenza di galle in vigneti di piante madri di viti americane contigui ad infezioni fillosseriche, come accade per tanti vivai delle Puglie.

All'epoca in cui avevamo il nostro Osservatorio a Fauglia, comparve un'infezione gallecola in località non molto distante. Evidentemente doveva trattarsi di barbatelle già infette provenienti dalla Francia, sulle quali presto si produsse quindi l'infezione gallecola.

Più recentemente abbiamo avuto occasione di visitare a Villafranca d'Asti, in zona immune da fillossera, un vigneto di piante madri di viti americane infetto di galle. È quasi sicuramente provato che si tratta di un impianto fatto con barbatelle infette.

Questi fatti, che citiamo a solo titolo di esemplificazione, potrebbero facilmente moltiplicarsi. Ma solo dopo altre esperienze, già in corso, si potrà pervenire a conclusioni definitive e trovare la spiegazione di altri risultati di nostre esperienze, che sembrerebbero in contraddizione con i fatti che abbiamo citato.

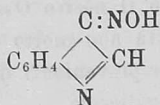
Chimica. — *Sopra il nero di nitrosopirrolo*. Nota del Socio
A. ANGELI e GUIDO CUSMANO.

In due lavori pubblicati recentemente in questi Rendiconti ⁽¹⁾ venne dimostrato che il pirrolo, ossidato nelle opportune condizioni, fornisce con grande facilità un prodotto intensamente colorato, che chiamammo *nero di pirrolo*, i caratteri ed il comportamento del quale presentano una sorprendente analogia con alcune melanine naturali. Ma nel corso delle nostre ricerche abbiamo avuto occasione di osservare che il pirrolo stesso, anche per azione di altri reattivi può dare origine a prodotti molto colorati, che però nella loro composizione differiscono naturalmente dal precedente; ma siccome la differenza di composizione non esclude eventuali analogie di struttura, così noi abbiamo giudicato opportuno di prendere in esame anche queste sostanze, giacchè dal loro studio si potranno avere nuovi dati i quali

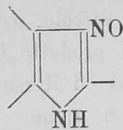
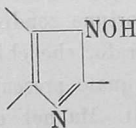
(¹) Questi Rendiconti (1915), vol. XXIV, sem. 2°, pag. 3; (1916), vol. XXV, sem. 1°, pag. 761.

contribuiranno a loro volta a stabilire la costituzione del nero di pirrolo stesso.

Noi abbiamo iniziate le nostre esperienze dai prodotti che il pirrolo fornisce per azione dell'acido nitroso. Le prime esperienze, eseguite da coloro che ci hanno preceduti in questo campo, non hanno portato a nessuna conclusione; così nel trattato del Beilstein si trova solamente il dato che il pirrolo non fornisce una nitrosammina. Solo molto più tardi è stato dimostrato (¹) che gli indoli per azione dell'acido nitroso, ovvero dei nitriti alcoolici, in presenza di etilato sodico, forniscono composti che si devono considerare come sali di *isonitrosoderivati*:



Successivamente si è potuto stabilire che anche i derivati del pirrolo ed il pirrolo stesso danno prodotti perfettamente analoghi ed ai quali perciò si deve attribuire la stessa costituzione. Nel caso degli indoli, dai sali così ottenuti per azione di acidi deboli (acetico, carbonico, borico) facilmente si possono avere i composti allo stato libero; alcuni sono stabilissimi, come quello p. es. che deriva dal solito fenilindolo; altri invece sono più o meno alterabili; lo stesso vale per i corrispondenti derivati ottenuti dai pirroli, dei quali quelli contenenti gruppi fenilici sono assai stabili, mentre invece quelli che derivano da pirroli sostituiti con radicali alifatici si alterano con grande facilità; alcuni anzi quando si cerca di metterli in libertà dai loro sali, si colorano fugacemente in *verde* e poi tosto si decompongono in modo profondo. La comparsa di questa colorazione verde, che in certe condizioni si può osservare anche nel caso del derivato dell' α -metilindolo, accenna che senza dubbio in una prima fase l'ossima passa per la forma del vero nitrosoderivato:



Nel caso del sale sodico dell'isonitrosopirrolo, quando si cerca di avere il prodotto allo stato libero, la trasformazione successiva si compie in modo così rapido che non è nemmeno dato di percepire la colorazione verde che si osserva in altri casi: infatti, quando si acidifica la soluzione acquosa del sale sodico dell'isonitrosopirrolo, il liquido giallo aranciato pone al bruno e

(¹) Angeli, Memorie Lincei (1911), pag. 437.

poi si separa una polvere finissima, intensamente colorato in nero e che per brevità, anche per differenziarla dal prodotto descritto lo scorso anno, chiameremo *nero di nitrosopirrolo*.

Per ottenere questo nuovo prodotto, si parte da una soluzione acquosa del sale sodico del nitrosopirrolo, che si prepara nel miglior modo seguendo il metodo a suo tempo descritto, facendo reagire il nitrito di etile sopra una soluzione alcoolica di pirrolo, raffreddata con ghiaccio, in presenza di etilato sodico. Il pirrolo da noi adoperato venne purificato per mezzo del sale potassico.

Nel domani, quando il liquido si è quasi tutto rappreso in una massa aranciata, cristallina, costituita dal sale sodico del nitrosopirrolo, si aggiunge un po' di acqua in modo da avere soluzione limpida, che poi si estrae ripetutamente con etere allo scopo di esportare il pirrolo ed il nitritoalecoolico che eventualmente non hanno ancora reagito. Il liquido acquoso viene diluito con altra acqua e quindi sottoposto ad una corrente di anidride carbonica; il colore della soluzione, dapprima giallo aranciato, passa al bruno e poi si separa una polvere nera, finissima che viene raccolta su filtro e lavata molte volte con acqua (1).

Dal liquido acquoso da cui si è separata la polvere nera, per aggiunta di acido acetico, si ottiene un'altra quantità di prodotto. Anche l'etere che ha servito per le estrazioni, per aggiunta di poco acido solforico diluito, dopo qualche tempo fornisce ancora una polvere nera, che sembra però diversa dalle precedenti e che ancora non abbiamo esaminata.

Il prodotto così ottenuto è pressochè insolubile in tutti i solventi; si scioglie invece facilmente negli alcali e dalle soluzioni viene riprecipitato per azione degli acidi. Per l'analisi venne impiegato il prodotto ottenuto direttamente per azione dell'anidride carbonica e lavato a lungo con acqua. Una seconda combustione venne eseguita sopra lo stesso prodotto bollito con alcool; in entrambi i casi la sostanza fu seccata a 100° fino a costanza di peso.

Il nero di nitrosopirrolo, a temperature elevate deflagra, ma senza fondere e nello stesso tempo si sviluppano vapori rossi; per questa ragione la combustione si deve eseguire con la maggior cautela.

Sostanza lavata con acqua e seccata a 100°:

gr. 0,1787 diedero gr. 0,3319 di CO₂ e gr. 0,0582 di H₂O.

In 100 parti;

C	50,65
H	3,61

(1) La stessa polvere nera si forma anche facendo reagire sul pirrolo il nitrito etilico ovvero l'acido nitroso.

Sostanza esaurita con alcool bollente e seccata a 100°:

gr. 0,1422 diedero gr. 0,2620 di CO₂ e gr. 0,0437 di H₂O.

In 100 parti:

C	50,24
H	3,41

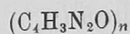
Data la proprietà della sostanza da decomorsi per azione del calore con sviluppo dei vapori rossi, lasciando indietro un residuo nero che abbrucia con grande difficoltà, prima che col metodo di Dumas abbiamo tentata una determinazione di azoto col metodo di Kjeldahl.

Gr. 0,1116 diedero gr. 0,03257 di azoto.

In 100 parti:

N	29,18
---	-------

La composizione del prodotto si approssima per ciò a quella della formula più semplice:



la quale richiede:

C	50,53
H	3,15
N	29,52

e poco differisce da quella del nitrosopirrolo di partenza:

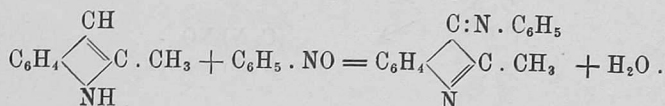
C	50,00
H	4,16
N	29,16

La sostanza, come si è detto, si scioglie facilmente negli alcali; tali soluzioni vengono immediatamente ossidate per azione del permanganato; per azione dei riducenti si scolorano e poi all'aria imbruniscono nuovamente.

Le poche esperienze preliminari finora eseguite naturalmente sono ben lungi dal permetterci di fissare la costituzione del prodotto; senza dubbio si tratta di un polimero della forma più semplice prima riferita, il quale potrà anche contenere qualche atomo in più od in meno; un'idea della grandezza molecolare si potrà avere solamente dallo studio degli eteri ovvero dei sali.

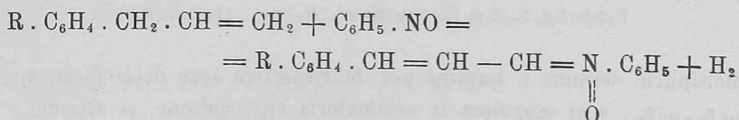
Ma però fino da ora si può formarsi un criterio almeno approssimato sul modo più probabile secondo cui sono fra di loro congiunti i residui pirrolici.

Come risulta da ricerche eseguite alcuni anni or sono ⁽¹⁾, i veri nitrosoderivati reagiscono facilmente con gl'indoli ed anche coi pirroli; così p. e. metilindolo e nitrosobenzolo forniscono il prodotto:



In questo caso il nitrosoderivato si comporta quindi in modo analogo all'acido nitroso; ma queste reazioni avvengono in mezzo alcalino e sono accompagnate da eliminazione di acqua: il processo non dà perciò l'immagine di quello che ci riguarda, il quale invece si approssima molto ad un'altra reazione che si compie fra nitrosoderivati e composti non saturi e che è stata descritta alcuni anni or sono in questi Rendiconti ⁽²⁾.

Si è potuto, infatti, allora stabilire che il nitrosobenzolo reagisce con tutta facilità a freddo ed anche in soluzione molto diluita sopra i composti non saturi; così p. e. impiegando i composti aromatici a catena allilica si perviene nettamente ad eteri N—fenilici di ossime:



e l'idrogeno che si libera riduce una parte del nitrosobenzolo ad azossibenzolo. Come si vede in questa reazione l'ossigeno del nitrosobenzolo rimane a suo posto e nello stesso tempo avviene eliminazione di idrogeno. Il processo rassomiglia perciò a quello che si compie nella trasformazione del nitrosopirrolo in nero di nitrosopirrolo, soprattutto quando si pensi che il vero nitrosopirrolo oltre al gruppo —NO contiene anche doppi legami; che d'altra parte il gruppo $\equiv \text{NO}$ possa esercitare le funzioni del carbonile è stato posto in rilievo alcuni anni or sono ⁽³⁾ da uno di noi e recentemente anche da Pfeiffer ed allievi. L'unione degli anelli pirrolici è perciò molto probabilmente effettuata da questi gruppi.

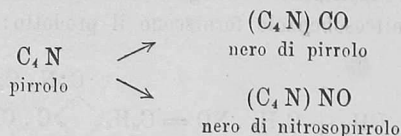
Perciò, sebbene non sia ancora nota la struttura del nero di pirrolo e quella del nero di nitrosopirrolo, e nemmeno la loro esatta composizione centesimale, tuttavia fino da ora si può porre in rilievo una analogia almeno approssimata che si riferisce alla loro formazione. Tenendo conto infatti di quanto è stato esposto nelle Note che riguardano il primo e di quanto si

⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1908), vol. XVII, sem. 1°, pag. 697.

⁽²⁾ Questi Rendiconti (1910), vol. XIX, sem. 1°, pag. 650.

⁽³⁾ Questi Rendiconti (1906), vol. XV, sem. 2°, pag. 761.

è detto ora per il secondo, limitandoci a considerare il carbonio e l'azoto pirrolici, avremo :



Riprenderemo lo studio di questi prodotti appena le circostanze ce lo permetteranno.

Cristallografia. — Sulla formazione di geminati. Nota del Socio CARLO VIOLA.

La figura normale di un cristallo sottoposto ad accrescimento libero è determinata dalla legge di Curie (¹), secondo la quale gli accrescimenti perpendicolari $p_1, p_2, p_3, \dots, p_r, \dots, p_n$ alle facce sono proporzionali direttamente alle rispettive costanti capillari $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_r, \dots, \alpha_n$, ossia

$$(1) \quad p_1 : p_2 : p_3 : \dots : p_r : \dots : p_n = \alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 : \dots : \alpha_r : \dots : \alpha_n .$$

Si moltiplichino termine a termine per le rispettive aree delle facce $s_1, s_2, s_3, \dots, s_r, \dots, s_n$, e si eseguisca la sommatoria sul contorno, si ottiene

$$(2) \quad p_1 s_1 + p_2 s_2 + \dots + p_r s_r + \dots + p_n s_n = \\ = C \{ \alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 + \dots + \alpha_r s_r + \dots + \alpha_n s_n \} ,$$

essendo C una costante di proporzionalità.

Il membro a sinistra di quest'equazione non è che una quantità proporzionale al volume del cristallo, che diremo V; il membro a destra nella parentesi è la tensione o energia superficiale del cristallo, che diremo E_0 , sicchè

$$(3) \quad V = C E_0 .$$

Qui si intende \bar{E}_0 l'energia minima possibile per dato volume V, essendo questa la condizione della legge di Curie; ossia per ogni accrescimento del cristallo il volume è proporzionale alla minima energia superficiale, non altrimenti si avrebbe equilibrio stabile di contatto fra la fase amorfa e il cristallo, come precisamente vogliono le condizioni, sulle quali si basa la legge delle fasi di Gibb.

(¹) C. Viola, R. Accademia dei Lincei, 1916, Rendiconti, II, pag. 401.