

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

L'energico potere ossidante delle piante e massime di quelle vive, non deve essere determinato dalle solite ossidasi, ma più probabilmente da enzimi protoplasmatici, insolubili nell'acqua ed a quanto sembra anche nella glicerina.

Questi fatti confermano ciò che abbiamo detto in via di supposizione in un altro nostro lavoro ⁽¹⁾, cioè che le piante possiedono mezzi assai efficaci per eliminare i rifiuti organici: quello dell'ossidazione. È però se in alcune di esse si rinvengono quelle così dette sostanze accessorie, come i glucosidi, gli alcaloidi ecc., queste non possono essere riguardate esclusivamente come materie escrementizie, perchè alle piante non mancherebbero al caso i mezzi per eliminarle.

Ringraziamo infine le signorine dott. Angela Puricelli e Paolina Cicognari, che ci hanno assai assiduamente ed efficacemente coadiuvati in queste ricerche.

Chimica. — Sopra un nuovo modo di formazione del nero di pirrolo. Nota del Socio A. ANGELI e di A. PIERONI.

È ben conosciuta la proprietà del pirrolo di colorarsi all'aria; per tal modo esso subisce senza dubbio dei processi di ossidazione e lentamente assume colorazioni che vanno dal giallo al bruno a seconda che l'ossidazione è più o meno progredita. Ma per tal modo non si arriva a prodotti che si possano chiamare materie coloranti: anche esaminando campioni che avevano subito per qualche anno l'azione dell'aria e perciò dell'ossigeno, mai si è constatato che la tinta assumesse notevole intensità. Solamente per azione prolungata di qualche mese, dell'ossigeno in presenza della luce è possibile arrivare ad un prodotto nero bruno, quasi insolubile in tutti i solventi e la cui composizione e comportamento si accosta molto a quella del nero di pirrolo ottenuto nei modi precedentemente descritti ⁽²⁾. Sarebbe stato nostro desiderio anche di studiare il comportamento del pirrolo rispetto all'ozono, nei diversi solventi, ma non ci fu possibile eseguire l'esperienza per mancanza del voluto dispositivo. Ma d'altra parte era prevedibile, che nelle opportune condizioni, l'aria stessa avesse potuto agire sopra alcuni derivati molto semplici del pirrolo, in modo da dare origine ai neri corrispondenti. Frankland ⁽³⁾ nel corso delle sue classiche esperienze sopra lo zincoetile, ha studiato anche l'azione dell'ossigeno sopra questa sostanza ed ha trovato che in tal modo si forma un prodotto che egli considerava come etilato di

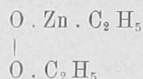
⁽¹⁾ Vedi la nostra Nota *Sulla influenza di alcune sostanze organiche sullo sviluppo delle piante*. Nota I. Questi Rendiconti, vol. 26, I, pag. 3.

⁽²⁾ Angeli e Alessandri, Questi Rendiconti, 25 (1916), 1° semestre, pag. 772.

⁽³⁾ Ann. Chem. Pharm., 95, 46.

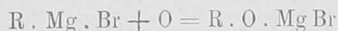
zinco $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Le esperienze di Frankland sono state ripetute più tardi da R. Demuth e Victor Meyer (1); a questi autori è sembrato poco verosimile che in tal modo potesse ingenerarsi un alcolato, e studiando meglio i caratteri del composto, che in tal modo si forma, hanno trovato che esso possiede proprietà dei perossidi; per riscaldamento esplose e mette in libertà iodio dalle soluzioni di ioduro di potassio.

Per questa ragione essi ammettono che il composto di Frankland sia in gran parte costituito da un prodotto della forma

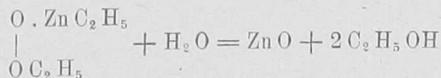


isomero dell'alcoolato di zinco: $\text{Zn} \begin{array}{l} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Abbiamo giudicato perciò opportuno prendere in esame anche il comportamento dei composti metallici del pirrolo. Le esperienze eseguite sopra il pirrolopotassico non sono ancora compiute e perciò in questa breve comunicazione ci limiteremo ad accennare ai risultati ottenuti per azione dell'aria sopra il derivato alogenomagnesiaco del pirrolo; come è noto, al pari delle basi azotate primarie e secondarie (2), anche il pirrolo reagisce con tutta facilità con il reattivo di Grignard; si elimina idrocarburo e rimane una soluzione del composto magnesiaco (3). Da quanto a noi risulta, finora non è stato oggetto di studio speciale l'azione dell'ossigeno sopra i composti organomagnesiaci. Secondo L. Bouveault si formano derivati degli alcool:



perchè trattando il prodotto della reazione con acqua si ha l'alcool corrispondente. In modo analogo impiegando i composti organomagnesiaci dei derivati aromatici, F. Bodroux (4) ha potuto pervenire ai fenoli corrispondenti. Ciò però non dimostra che le vedute di Bouveault siano esatte, giacchè come hanno dimostrato Demuth e Victor Meyer, anche il composto di Frankland, senza essere un alcolato, per azione di acido solforico diluito viene idrolizzato e fornisce con tutta facilità l'alcool:



Ora se anche dai derivati pirrolici in una prima fase per azione dell'ossigeno si formano perossidi, data la grande facilità dell'anello pirrolico,

(1) Berliner Berichte, XXIII (1890), pag. 394.

(2) L. Meunier, Compt. Rend., 136 (1903), pag. 758.

(3) B. Odde, Gazzetta Chimica, 29 (1909), pag. 649.

(4) Compt. Rend., 136, 158 (1903).

come ha posto in rilievo uno di noi (1) di agire con gli ossidanti per formare prodotti intensamente colorati, era da aspettarsi che anche in tal modo avessero potuto prendere origine dei neri di pirrolo. L'esperienza ha subito verificato che le nostre previsioni erano esatte.

Gr. 7 di pirrolo vengono trattati con la quantità calcolata di ioduro di etilmagnesio in soluzione eterea molto diluita, e nel liquido raffreddato con acqua si fa passare una debole corrente di aria purificata con potassa e successivamente con acido solforico.

Il liquido dapprima quasi incolore, va assumendo una tinta verdognola che si fa sempre più intensa tanto che dopo qualche ora è diventato quasi nero. Siccome la corrente d'aria esporta una notevole quantità di etere, così di quando in quando è necessario aggiungere nuovo solvente. Contemporaneamente va separandosi una polvere nerissima, tanto che dopo alcune ore il liquido appare così inspessito da assumere la forma di poltiglia. Dopo 24 ore di passaggio d'aria la reazione si può considerare come terminata. Si tratta allora il prodotto poco per volta con piccole quantità di acqua ghiacciata; in tal modo il liquido si divide in due strati: uno etereo sovrastante che si separa ed uno acquoso che si raccoglie su filtro alla pompa. Si ottiene così una polvere nera che si lava con acqua fino a che questa non presenta più la reazione degli alogeni e successivamente con acido acetico. Il prodotto, infine, si pone in un mortaio, si tritura con acido solforico diluito e si lascia ancora per alcune ore a contatto dell'acido allo scopo di asportare la quasi totalità del magnesio. Si lava in seguito con acqua e si secca in stufa a 100° fino a costanza di peso.

Si ottiene così una polvere nerissima, che trattiene ancora circa il 0,3% di ceneri, che non ci riuscì di esportare malgrado tutti i lavaggi cui venne sottoposta. Siccome tale residuo porta un errore di circa 0,2% sul carbonio e minore ancora sull'idrogeno, così esso venne trascurato senz'altro.

I. gr. 0.2190 di sostanza diedero gr. 0.4712 di CO₂ e gr. 0.0665 di acqua
 II. gr. 0.1330 " " gr. 0.2860 di CO₂ e gr. 0.0425 "
 III. gr. 0.2385 di sostanza, secondo Kjeldahl, richiesero cc. 27,65 di HCl $\frac{N}{10}$
 da cui si calcola in 100 parti:

	I	II	III
C	58.68	58.64	—
H	3.38	3.54	—
N	—	—	16.11

Le due combustioni vennero eseguite nel Laboratorio di Firenze dal prof. G. Cusmano.

Il prodotto ha un nero molto più intenso di quello ottenuto coi metodi prima descritti, tanto che ha l'aspetto del nero di acetilene. Al pari degli

(1) Questi Rendiconti, 21 (1915), 2° semestre, pag. 3.

altri neri e di tutte le melanine naturali, esso non fonde, ma fornisce vapori che arrossano fortemente un fuscello di legno bagnato con acido cloridrico; è insolubile in tutti gli ordinari solventi, come gli altri neri di pirrolo; ma, a differenza di quello ottenuto per mezzo dell'acido peracetico, esso non si scioglie nemmeno negli alcali. Anche esso viene ossidato lentamente dalla soluzione acetica di acqua ossigenata, oppure dalle soluzioni acquose e diluite di permanganato di potassio, ovvero dalla soluzione di bicromato in acido solforico diluito, come fanno tutti i neri di pirrolo e le melanine naturali. Esso, come fanno gli altri neri precedentemente descritti, e in modo del tutto simile ad una ippomelanina ottenuta dai tumori dei cavalli secondo il metodo di Fürth e Jerusalem ⁽¹⁾ e del pari insolubile negli alcali, viene facilmente ossidato dalle soluzioni alcaline di acqua ossigenata, ovvero anche dal perossido di sodio. Per tale trattamento il liquido acquoso si riscalda fortemente ed il prodotto passa in soluzione con intensa colorazione giallo-bruna. Acidificando con acido solforico diluito si ha un precipitato che non abbiamo ancora esaminato: senza dubbio si tratta di prodotti di ossidazione e di idrolisi, vale a dire di termini di demolizione successiva dei neri di pirrolo e che ci riserviamo di studiare.

Riuniamo in questa tabella le composizioni centesimali ricavate dalle analisi di alcuni dei colori che finora abbiamo esaminati; ci siamo limitati alla prima cifra decimale, e siccome ci mancano molti altri dati, abbiamo giudicato superfluo calcolare formule dai dati ottenuti.

Colori	C	H	N	O
Nerissimi	58.6	3.4	16.0	22.0
Neri	60.0	4.8	15.9	19.3
Bruni	58.2	4.8	15.2	21.1
Rosso marrone	55.2	4.9	14.2	25.7
Giallo bruni	—	—	—	—
Bianco giallognolo	57.7	6.9	16.8	18.6

I colori giallo bruni non vennero ancora esaminati; e, come si è detto, essi sono costituiti da quei prodotti che si ottengono dai neri per azione dell'acqua ossigenata in presenza di alcali. L'ultimo prodotto, quello bianco giallognolo, molto probabilmente è un derivato del tripirrolo e la sua composizione concorda con quella voluta dalla formula



Come si è già detto, esso si forma assieme ai neri di pirrolo quando si opera

⁽¹⁾ Ringrazio il chiarissimo prof. F. Angelico dell'Università di Messina che mi ha regalato una notevole quantità di questo interessante prodotto da lui stesso preparato.

A. Angeli.

con acido peracetico ed è caratteristico per la facilità con cui fornisce prodotti colorati in azzurro.

Accenneremo, infine, che i neri di pirrolo, a somiglianza dei neri di anilina, reagiscono con tutta facilità anche con la fenilidrazina; sopra i prodotti che in tal modo si formano riferiremo in altre comunicazioni.

Geometria. — Fondamenti della geometria proiettivo-differenziale dei complessi e delle congruenze di rette. Nota I del Corrispondente GUIDO FUBINI.

1. Scopo della presente ricerca è di dare un sistema di forme differenziali del primo ordine invarianti per collineazioni, e di significato *intrinseco* (cioè indipendente dalla scelta delle variabili coordinate) per individuare una congruenza od un complesso di rette, di interpretare geometricamente i risultati ottenuti, di scrivere le equazioni differenziali che dalle forme citate permettono di risalire alla congruenza o complesso; le condizioni di integrabilità relative sono nella geom. proiettiva dei sistemi di rette l'analogo delle equazioni di Gauss e Codazzi nella geom. metrica delle superficie. Tali forme sono tre di secondo grado, legate da certe condizioni di coniugio (apolarità), o, se si vuole, sono nel caso di congruenze due sole forme, una di secondo, ed una di quarto grado. *La ricerca di tutti gli invarianti proiettivi di una congruenza o complesso è così ridotta alla ricerca, che si sa eseguire con metodi classici, degli invarianti di un tale sistema di forme.* Le prime due forme relative a un complesso si conservano non solo per collineazioni, ma anche per deformazioni proiettive e possono definire delle geometrie metriche *completamente determinate dal complesso e che si conservano in tali trasformazioni.* Queste due forme quadratiche determinano tre sistemi di ∞^1 rigate del complesso, che sono l'analogo delle linee di curvatura di una superficie; non sarebbe difficile estendere sia ai complessi che alle congruenze le nozioni di geodetiche, di curvatura, ecc., svolgendo per essi una teoria analoga a quella che si svolge per le superficie. I metodi che io espongo in una mia Memoria in corso di stampa negli Annali di Matematica potrebbero servire p. es. a determinare tutti i complessi con un gruppo continuo di Lie di deformazioni proiettive in se stessi, ecc. ecc.

Uso l'algoritmo del calcolo assoluto di Ricci e i differenziali controvarianti (¹); a proposito dei quali ci basti ricordare che, se x è una funzione delle u_r , allora la formula elementare $d^2x = \Sigma x_i d^2u_i + \Sigma x_{rs} du_r du_s$ con-

(¹) Cfr. una mia Nota in corso di stampa negli Atti della R. Accad. d. Scienze di Torino.