

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« L'opposizione in  $\alpha$  avviene verso la mezzanotte del 31 dic.-1 gennaio; l'astro sarà di 11.0, quindi ben facilmente ricercabile, ed osservabile, ed è probabile che il luogo vero differisca di parecchi secondi in tempo dal luogo calcolato ».

**Astronomia.** — *Sulla nuova cometa Brooks.* Nota del Corrispondente E. MILLOSEVICH.

« Il 16 ottobre fu scoperta a Geneva negli Stati Uniti d'America dal signor Brooks una nuova cometa, lucente, con nucleo di 7<sup>ma</sup> e con coda di circa 2° di ampiezza.

« Prima del 3 nov. non ho potuto osservarla all'equatoriale di 0<sup>m</sup>,25 dell'Osservatorio del Collegio Romano. Per la vicinanza della luna la coda non si vedeva, e il nucleo venne da me stimato di 10<sup>ma</sup> grandezza; ecco il luogo apparente:

	Ascensione retta.	Declinazione nord.
1893 nov. 3 15 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup> 21 <sup>s</sup> RCR	12 <sup>h</sup> 47 <sup>m</sup> 50 <sup>s</sup> .67 (9.687n)	25° 32' 4".2 (0.738)

« L'astro si accosta alla terra, ma si allontana dal sole, il passaggio al perielio essendo stato, secondo i calcoli di Kreutz, il 19 settembre. Lo splendore quindi dell'astro adagio adagio va diminuendo, e l'astro perciò è poco interessante ».

**Chimica.** — *Sull'ossidazione dell'acido canforico* (1). Nota II<sup>a</sup> del Corrispondente L. BALBIANO.

« Nel 15° fascicolo dei « Rendiconti della Società chimica tedesca », uscito il 23 ottobre p. p. si trova una Nota del sig. Guglielmo Koenigs (2): *Sulla formazione dell'acido trimetilsuccinico dall'acido canforico*, che mi obbliga a pubblicare, per quanto incompleti, i risultati finora ottenuti nello studio dell'ossidazione a freddo dell'acido canforico mediante il permanganato di potassio in soluzione alcalina.

« Nella I<sup>a</sup> Nota presentata l'anno passato all'Accademia (3) ho dimostrato che alla temperatura ordinaria il permanganato potassico in soluzione alcalina ossida lentamente l'acido canforico, e dalle analisi fatte, sebbene con risultati non troppo esatti, ho dedotto che l'acido principale che in detta ossidazione si formava fosse un acido C<sup>9</sup>H<sup>16</sup>O<sup>6</sup>, la cui composizione differenzia da

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Berl. Bericht., 26, p. 2337.

(3) Rend. Acc. Lincei, vol. I, p. 278.

quella dell'acido canforico per 2 atomi di ossigeno in più ed 1 atomo di carbonio in meno.

« Ho proseguito lo studio di questa ossidazione ed i miei sforzi vennero diretti in questo primo periodo a fare l'analisi immediata, più completa possibile, della miscela degli acidi che si formano.

« Ho sottoposto all'ossidazione nelle condizioni esposte nella mia prima Nota gr. 587 di acido canforico, suddividendolo in frazioni di 50 gr. per ogni boccia, e dopo avere separato per quanto possibile mediante cristallizzazione l'acido canforico rimasto inalterato, si sottopose alla distillazione in corrente di vapore la miscela degli acidi che formavano un denso siroppo quasi scolorito.

« Tra gli acidi volatili potei accertare la presenza di grandi quantità di acido acetico, di piccole quantità di acido formico e di piccolissime quantità di un'acido butirrico, che non potei per ora caratterizzare quale dei due isomeri conosciuti sia. Nella Memoria che pubblicherò a lavoro compiuto nella Gazzetta chimica italiana, darò tutti i dati analitici ed i metodi impiegati per la separazione.

« Il residuo non volatile col vapor d'acqua venne salificato con leggero eccesso di idrato baritico, e la soluzione del sale baritico sottoposta ad una prolungata e viva ebollizione nel mentre che nella massa gorgogliava una corrente di acido carbonico.

« Col carbonato baritico precipitò pure una piccola quantità di canfonato di bario.

« L'acido canforonico estratto fondeva a 136°-137° ed il sale baritico dette all'analisi:

	trovato	calcolato per $\text{Ba}^2(\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4)^2$
Ba %	48,65	48,87

« Dalla quantità suddetta di acido canforico ottenni appena 1 grammo di acido canforonico.

« La soluzione acquosa dei sali baritici, che conserva sempre una leggera reazione alcalina, venne concentrata, indi precipitata coll'aggiunta di 10 a 12 volumi di alcole assoluto, cioè fino a tanto che l'alcool non producesse più precipitato.

« Dalle acque alcoliche filtrate si ricupera l'alcool colla distillazione, ed il residuo, che ha una forte reazione acida, si concentra moderatamente. Col raffreddamento cristallizza un sale baritico che non è altro che il canfonato acido descritto da Kekulé (1).

$\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{Ba}$ ,  $3\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ ,  
misto ad una piccola quantità di canfonato baritico. Mediante cristallizzazione dall'acqua si riesce a separare nella parte più solubile il canfonato, dal quale

(1) A. Kekulé, Lehrbuch. Org. Chem. t. II, p. 4-56.

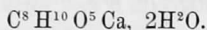
si estrae l'acido canfonico ben cristallizzato e fusibile a 200°-200°,5. All'analisi dette:

	trovato		calcolato C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup>
C %	60,52		60,60
H %	7,24		7,07

« La quantità di acido canfonico che si forma è anche piccola. In tutto riuscii a separare circa 5 gr. di sale baritico puro e cristallizzato con 3 1/2 molecole di acqua.

« Il sale baritico ottenuto per precipitazione coll'alcole si scioglie un'altra volta nell'acqua, indi si riprecipita nuovamente coll'alcole nell'intento di separare ancora una piccola quantità di canforato acido di bario, che rimane in soluzione.

« Dal sale precipitato si estrae coll'acido cloridrico ed agitando con etere l'acido libero, che si salifica colla necessaria quantità di idrato calcico a caldo. La soluzione lascia depositare col raffreddamento un sale cristallizzato in piccoli mammelloni formati dalla riunione a sfera di minutissimi aghi. Depurato per successive cristallizzazioni dell'acqua bollente, nella quale è poco e difficilmente solubile, questo sale presenta la composizione rappresentata dalla formula:



« Analisi

	trovato				calcolato
H <sup>2</sup> O %	13,84	13,68	13,57	13,66	13,74
Ca %	17,63	17,66	17,63		17,69
C %	42,59	42,20			42,47
H %	4,78	4,59			4,42

« L'acido che si estrae dal sale di calcio, cristallizza in belle laminette trasparenti ben formate, tenere come i cristalli della canfora. È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere, poco solubile nel cloroformio caldo e quasi insolubile nel solfuro di carbonio. Riscaldato in tubicino di vetro comincia a contrarsi a 109° e fonde completamente a 120°-121°, in un liquido denso e tale rimane col raffreddamento.

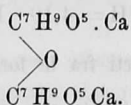
« Analisi

	trovato		calcolato per C <sup>8</sup> H <sup>12</sup> O <sup>5</sup>
C %	51,18	51,06	51,06
H %	6,66	6,73	4,38

« Quest'acido è il prodotto principale dell'ossidazione.

« Dalle acque madri del sale di calcio ora descritto, ho potuto separare mediante acidificazione colla metà di acido ossalico richiesto per saturare esattamente il calcio in esso contenuto e precipitazione della soluzione filtrata dall'ossalato di calcio, con alcole, un sale bianco fioccoso deliquescente. Da questo sale si estrasse l'acido libero, indi si salificò colla quantità richiesta

di idrato calcico e si evaporò a secco. Si ebbe una massa bianca friabile, che non era più deliquescente, molto solubile nell'acqua, e che all'analisi dette dei numeri che s'accordano abbastanza bene colla formola



« Analisi

	trovato	calcolato
C %	37,54	38,00
H %	4,33	4,07
Ca %	18,27	18,09

« L'acido libero è uno siroppo denso, che, anche soggiornando lungamente in un essicatore, non presenta tracce di cristallizzazione,

« Le acque madri alcooliche contengono l'acido ossicanforico di Hlasiwetz e Grabowski (1). Per isolarlo si distilla l'alcool ed il residuo acquoso si dibatte con etere, il quale assorbe l'acido ossicanforico, che rimane alla distillazione sotto forma di un liquido denso scolorito.

« Analisi

	trovato	calcolato C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
C	55,37	55,55
H	8,02	7,47

« Il sale di calcio è una resina incristallizzabile che si può ottenere sotto forma di una polvere amorfa, friabile, evaporando a secco la sua soluzione acquosa.

« Analisi

	trovato	calcolato C <sup>10</sup> H <sup>14</sup> O <sup>5</sup> Ca
Ca	15,59	15,74

« Le acque madri dalle quali per cristallizzazione s'è separato il canforato acido di Kekulé ed il canforato baritico, vennero tirate a secco, ed il sale baritico risultante venne decomposto con acido cloridrico ed estratto con etere. L'acido organico separato fu salificato esattamente con idrato sodico e la soluzione fatta bollire con soluzione di cloruro di calcio. Si depositò una prima porzione di sale cristallino che l'analisi dimostrò essere il composto C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>Ca. 2H<sup>2</sup>O non completamente puro,

	trovato	calcolato
H <sup>2</sup> O %	13,35	13,74
Ca	17,9	17,69

« Le acque madri colla concentrazione depositarono nuova quantità dello stesso sale. Nel residuo rimase un sale di calcio solubilissimo dal quale si

(1) Liebig's Ann. 145, p. 212.

estrasse l'acido libero che in seguito si salificò con idrato baritico, e la soluzione del sale baritico si evaporò a secco.

• Il residuo dette all'analisi il seguente risultato

$$C = 32,90 \quad H = 4,10 \quad Ba = 39,20.$$

• Questi dati lasciano incerti fra la formola

$$C^9 H^{14} O^6 Ba \text{ che richiede} \\ C = 30,42 \quad H = 3,94 \quad Ba = 38,59$$

e quella dell'ossicanforato  $C^{10} H^{14} O^5 Ba$  che richiede.

$$C = 34,1 \quad H = 3,9 \quad Ba = 39,02.$$

• In conclusione, con queste ricerche ho potuto stabilire che nell'ossidazione dell'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina ed alla temperatura ordinaria, si genera una serie di acidi fra i quali ho constatato la presenza dei seguenti:

Volatili col vapor d'acqua. { piccole quantità di acido butirico;  
acido formico;  
acido acetico in quantità prevalente.

Non volatili col vapor d'acqua. { acido ossalico piccole quantità;  
acido canforonico tracce;  
acido canforico piccole quantità;  
acido ossicanforico;  
Acido  $C^8 H^{12} O^5$  prodotto principale dell'ossidazione.

• In questa porzione di acidi fissi si trovano pure l'acido  $C^9 H^{16} O^6$  e l'acido  $(C^7 H^4 O^5)^2 O$ , i quali non ho potuto finora ottenere allo stato di purezza sufficiente per caratterizzarli.

• È da notarsi che con questo processo di ossidazione si ottengono dall'acido canforico soltanto tracce di acido canforonico e che il prodotto principale è l'acido  $C^8 H^{12} O^5$ , del quale le ricerche ulteriori spero schiariranno la costituzione, che servirà di base per discutere quella dell'acido canforico ».

**Matematica.** — *Sui sistemi lineari di superficie algebriche le cui intersezioni variabili sono curve iperellittiche.* Nota di F. ENRIQUEZ, presentata dal Socio CREMONA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.