

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« Il 27 aprile testè decorso un forte terremoto scosse tutta la Grecia; delle lunghe ondulazioni di terreno si propagarono a grandissima distanza. In tal caso nella zona del sismometrografo ottenni pure in modo assai chiaro le singole onde trasversali e ne dedussi anche in questo caso il periodo di oscillazione doppia di 7^s,2, la lunghezza di 18 chilometri, la freccia di 15 centimetri circa, il tempo all'origine e la distanza dell'epicentro. Ma queste onde avendo avuto un periodo assai più breve di quelle del 22 marzo, non sono sufficientemente distanti le une dalle altre da poter fare, senza difficoltà, la composizione del movimento. Oltre a ciò le brevi onde longitudinali che precedono le trasversali sono difficilmente percettibili, quantunque indiscutibilmente registrate.

« Si vede dunque che nei grandi sismometrografi si deve dare alla carta una velocità di svolgimento superiore a 44 centimetri all'ora, se si vogliono ottenere eccellenti risultati. Io credo che la velocità di 60 centimetri all'ora sia molto bene appropriata.

« Abbiamo visto che la lunghezza delle onde fu di 42 chilometri nel caso del terremoto del Giappone, di 18 nel caso del terremoto della Grecia. A quale ragione deve attribuirsi questa differenza? Per rispondere a tale domanda sarebbe necessario che venissero impiantati, nei principali osservatori geodinamici del regno, e negli osservatori esteri che si occupano della presente questione, dei grandi sismometrografi in cui la velocità di svolgimento della carta fosse, come si è già detto, di 60 centimetri all'ora, la lunghezza degli stili 30 centimetri, il rapporto di amplificazione uno a dieci, la lunghezza del pendolo possibilmente di 7 metri, la massa pendolare di 100 chilogrammi, la zona di carta larga 8 centimetri almeno.

« La importanza dei problemi che si andrebbero a risolvere con questi apparecchi è tale che compenserebbe ad usura la tenuissima spesa necessaria per il loro impianto ».

Chimica. — *Sulla funzione chimica dell'acido filicico* (1). Nota di G. DACCOMO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

« In un lavoro precedente ho riferite alcune mie ricerche sull'acido filicico (2), ricerche le quali se avevano lo scopo di indagare la costituzione, erano però ben lontane dall'aver la pretesa di essere complete. A quella pubblicazione tennero dietro alcune osservazioni critiche prima di E. Luck (3) poi di E. Paternò (4) ed infine di Hugo Schiff (5).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Univ. di Modena.

(2) Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXI. 2962. Ann. Chim. Farmac. 1888, p. 295.

(3) Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXI. 3465.

(4) Rendiconti Acc. Lincei, 1889, p. 144.

(5) Ibidem, seduta 17 marzo 1889.

« Difficoltà di laboratorio ⁽¹⁾ mi impedirono di continuare subito le mie esperienze e rispondere così con nuovi fatti alle obiezioni mossemi; ma appena potei essere in grado di iniziare qualche ricerca, non indugiai a riprendere l'interrotto lavoro, ed una parte dei risultati ottenuti forma appunto l'oggetto di questa Nota.

« Premetto intanto che la mia supposizione che Luck avesse avuto fra le mani un prodotto impuro, era basata sul fatto importantissimo che l'acido di Luck segnava un punto di fusione di 20 gradi inferiore al mio. Ora io stesso avevo già fatto notare, che l'acido filicico quando non lo si faccia bollire a lungo coll'etere, contiene come impurezza una materia resinosa che ne abbassa notevolmente il punto di fusione.

« A questo proposito noto ancora che ho esaminati diversi campioni d'acido filicico proveniente da diverse fabbriche come *Trammsdorff*, *Marquart* (Bonn), *König* (Lipsia), *Schuchardt* (Gorlitz), e tutti, dopo ripetute cristallizzazioni dall'etere, segnavano un punto di fusione non superiore a 181°, uguale cioè a quello dell'acido che io stesso ho preparato nuovamente nel mio Laboratorio, partendo dai rizomi di felce maschio. Osservo poi che quello dell'acido filicico non è un vero punto di fusione, poichè già prima di liquefarsi tende a scomporsi sviluppando vapori acidi che arrossano visibilmente la carta di tornasole; inoltre qualche campione quando non veniva scaldato molto lentamente, fondeva talora a 183° e qualche volta anche a 185°.

« A complemento di quanto ho pubblicato precedentemente sulle proprietà dell'acido filicico, debbo aggiungerne alcune altre.

« L'acido filicico riduce facilmente il nitrato d'argento ammoniacale con formazione di specchio metallico, riduce pure energicamente il reattivo di Fehling, dà la reazione di Schiff colla fucsina, reagisce colla idrossilamina, reagisce già a temperatura ordinaria colla fenilidrazina eliminando acqua e formando diversi prodotti di condensazione a seconda della quantità di fenilidrazina impiegata ⁽²⁾. Scompono gli acetati e specialmente l'acetato neutro di rame, mettendo in libertà l'acido acetico e formando il sale di rame corrispondente. Per fusione colla potassa caustica fornisce floroglucina, conformemente a quanto aveva già osservato Grabowsky ⁽³⁾, mescolata ad una quantità di prodotti resinosi difficilmente purificabili. In soluzione alcalina col bromo da bromofornio, col jodio da jodoformio oltre a prodotti acidi diversi. Quantunque l'acido filicico sia solubile negli alcali e nei carbonati alcalini,

⁽¹⁾ Il laboratorio al quale fui proposto, dotato del meschino assegno annuo di L. 450, mancava non solo del materiale occorrente per lavori originali, ma persino di quello indispensabile per le esercitazioni pratiche degli studenti.

⁽²⁾ L'azione della fenilidrazina e specialmente dell'idrossilamina formerà oggetto di un'altra Nota.

⁽³⁾ Liebig's Annalen d. Chem. tom 143, p. 279.

pure la sua soluzione nell'etere etilico assoluto o nel toluolo non reagisce menomamente col sodio metallico, anche se si fa bollire a lungo a ricadere.

Sali dell'acido filicico.

« L'acido filicico in soluzione nell'etere etilico, nell'etere di petrolio, ligroine, benzolo, toluolo, ecc., quando venga messo in contatto con una soluzione acquosa di acetato neutro di rame, forma costantemente un precipitato molto voluminoso, verde-erba, costituito dal sale di rame dell'acido filicico. Il miglior modo di ottenerlo è il seguente:

« La soluzione satura dell'acido filicico nell'etere etilico si dibatte fortemente per qualche tempo con un piccolo eccesso di acetato di rame in soluzione acquosa al 2 %; lo strato acquoso s'intorbida tosto e dopo pochi istanti si trasforma in una massa gelatinosa verde-chiaro. L'etere perde a poco a poco la sua tinta giallo verdognola ed acquista reazione acida marcatissima; decantato e distillato lascia per residuo l'acido acetico libero. Raccolto il precipitato su filtro si lava successivamente con acqua alcool ed etere.

« All'analisi il prodotto essiccato a 100° fornì questi risultati:

	trovato			calcolato per $(C^{14}H^{16}O^5)_2Cu$
	I.	II.	III.	
C	57,17	57,11	—	57,05
H	5,39	5,35	—	5,09
Cu	10,38	10,30	10,21	10,69

« Sarebbe così confermata la formola $C^{14}H^{16}O^5$ già da me attribuita precedentemente all'acido filicico. Secondo la formola data da Grabowsky il sale di rame avrebbe la composizione $(C^{14}H^{17}O^5)_2Cu$ e conterrebbe per 100 parti C = 56,66; H = 5,73; O = 10,62.

« Il sale di rame è una polvere cristallina, verde, leggerissima, insolubile in tutti i solventi ordinari: esposto all'aria ed alla luce non subisce alterazione di sorta.

« L'ammoniaca acquosa diluita scioglie facilmente l'acido filicico, formando il sale d'ammonio. Questo però si prepara meglio facendo attraversare una soluzione d'acido filicico nell'etere di petrolio o nell'etere assoluto, da una corrente di ammoniaca gassosa, secca; il liquido si intorbida tosto formando un voluminoso precipitato.

« Una determinazione d'azoto nel sale recentemente preparato e secco mi diede:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{16}O^5NH^3$
N per 100 =	4,61	4,98

« Il sale d'ammonio è però poco stabile, perdendo lentamente dell'ammoniaca già a temperatura ordinaria.

Ossidazione dell'acido filicico.

« La soluzione dell'acido filicico nella soda caustica diluitissima, venne trattata in più riprese con un eccesso d'acqua ossigenata al 5 %, scaldando lungamente la miscela a 40° e dibattendo fortemente di quando in quando. Acidificando poi con acido solforico diluito, si formò un abbondante precipitato gelatinoso che raccolto e lavato, venne fatto asciugare a bassa temperatura.

« Il prodotto ottenuto è una polvere amorfa di un pallido color carneo, dall'odore di acido butirrico, insolubile o quasi nell'acqua, solubilissima nell'etere e nell'alcool, comunicando loro reazione acida marcatissima. In soluzione alcoolica o semplicemente sospeso nell'acqua, scompone energicamente i carbonati; in soluzione ammoniacale neutra, precipita la maggior parte delle soluzioni metalliche; col nitrato d'argento ammoniacale non forma specchio metallico.

« Dalla evaporazione della soluzione alcoolica od eterea si depone sotto forma di una lacca rossa friabile. Si scompone prima di fondere.

« All'analisi diede:

	trovato		calcolato per C ¹⁴ H ¹⁶ O ⁶
	I.	II.	
C p. 100 =	60,04	59,87	60,00
H " =	6,03	5,85	5,72

« Le acque madri da cui fu separato il nuovo prodotto vennero distillate a vapore; passò col vapor acqueo una piccola quantità di acido butirrico e rimase nel matraccio una sostanza resinosa bruna, che lavata con poco cloroformio, lasciò un residuo cristallino, bianco, fusibile a 185-187° con scomposizione, il quale sarà descritto più avanti.

« L'unico sale di questo acido che presenti una certa stabilità è quello di potassio, ottenuto facendo reagire la soluzione alcoolica dell'acido col carbonato potassico anidro.

« Una determinazione di potassio mi diede:

	trovato	calcolato per C ¹⁴ H ¹⁶ KO ⁶
K per 100	12,72	12,27

« È una polvere cristallina rosso-ranciata, solubilissima nell'acqua e facilmente solubile anche nell'alcool assoluto.

« Sostituendo all'acqua ossigenata un altro ossidante come il permanganato di potassio, il bromo od il jodo in soluzione alcalina oppure l'acido nitrico fumante in soluzione eterea, non si ottiene più l'acido C¹⁴ H¹⁶ O⁶ ma solo il prodotto resinoso da cui si ha l'acido butirrico ed il composto fusibile a 185-187°.

« Già precedentemente avevo tentato di ossidare l'acido filicico col permanganato; nelle condizioni d'allora però l'ossidazione era profonda, dando come prodotti principali, acido butirrico ed acido ossalico. Ho voluto ripetere l'esperienza modificando le condizioni dell'operazione in modo da rendere meno energica la reazione.

« Operando infatti con soluzioni molto diluite ed a bassa temperatura, i risultati furono notevolmente diversi. Dall'esaurimento con etere del prodotto della reazione previamente acidificato con acido solforico diluito, ottenni come residuo dell'etere un olio giallognolo incristalizzabile, che fu sottoposto alla distillazione a vapore.

« Il distillato avea reazione acidissima e manifestava l'odore caratteristico dell'acido butirrico; infatti l'analisi del suo sale d'argento mi diede:

	trovato	calcolato per $C^4 H^7 Ag O^2$
Ag p. 100 =	55,31	55,39

« La porzione del prodotto che non distillò col vapor d'acqua era costituita da una sostanza resinosa nera la quale lavata con poco cloroformio, lasciò un residuo cristallino bianco, solubile con grande facilità nell'etere e nell'alcool, comunicando loro reazione acida marcatissima.

« Dall'etere cristallizza in prismi ed anche in bellissimi ottaedri schiacciati; scaldato lungamente verso 120° sublima; a 187° si scompone, sviluppando molte bollicine gassose e convertendosi in un liquido incolore dal noto odore di acido butirrico.

« Il prof. Pantanelli direttore di questo Museo di Mineralogia ebbe la cortesia di esaminare alcuni cristallini ottenuti per sublimazione, e mi comunica quanto segue:

« Al microscopio i piccoli cristalli sono ottaedri, alcuni di questi imperfetti ma appoggiati parallelamente alla sezione quadrata; sono quindi ottaedri dimetrici. Cristallizzati rapidamente da una goccia della soluzione nell'etere, si dispongono in figura felciforme, con le diramazioni minori normali al fascio bacillare centrale e si estinguono quando queste direzioni coincidono con uno dei piani principali del prisma ».

« All'analisi il nuovo prodotto diede:

	trovato	
	I.	II.
C per 100 =	44,98	45,36
H " "	6,10	6,10

« La formola più semplice che corrisponde a questi valori sarebbe $C^5 H^8 O^4$, per la quale si calcola per 100:

$$C = 45,45$$

$$H = 6,06$$

« Di questo acido preparai i sali d'argento e di bario. Il primo fu ottenuto trattando con nitrato d'argento la soluzione acquosa calda dell'acido, previamente neutralizzata con ammoniaca: per raffreddamento si depongono dei bellissimi aghi perfettamente incolori, i quali alla luce imbruniscono lievemente.

« Una determinazione d'argento ebbe per risultato:

	trovato	calcolato per $C^5 H^6 Ag^2 O^4$
Ag p. 100	62,30	62,42

« Il sale di bario fu ottenuto facendo reagire l'acido libero in soluzione acquosa, sopra il carbonato di bario fino a reazione neutra. Il liquido filtrato, evaporato a bagno maria, lasciò per residuo una polvere cristallina perfettamente bianca, la quale fu purificata con una nuova cristallizzazione dall'acqua.

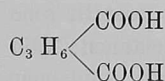
« Scaldato a 100° fino a peso costante e sottoposto all'analisi diede:

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C^5 H^4 Ba O^4 + H^2 O$
C p. 100	—	20,73	21,05
H "	—	2,56	2,80
Ba "	47,91	—	48,07

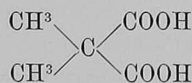
mentre che pel sale anidro si calcolerebbe:

C	22,47
H	2,25
Ba	51,31

« Il nuovo acido è adunque bibasico e la sua composizione può essere rappresentata dalla formola:



« Degli acidi bibasici corrispondenti alla formola $C^5 H^8 O^4$ sono noti l'acido pirotartrico, l'acido pirotartrico normale o glutarico, l'acido β -isopirotartrico o dimetilmalonico e finalmente l'acido etilmalonico. Il mio presenta grande analogia col terzo di questi, cioè coll'acido dimetilmalonico



ottenuto sinteticamente dapprima da Markownikow⁽¹⁾ e successivamente da Thorne⁽²⁾ e Conrad e Guthzeit⁽³⁾. Oltre alla composizione centesimale sia dell'acido che dei suoi sali, coincide anche il punto di fusione e sublimazione.

(1) Liebig's Annalen, tom. 182, p. 336

(2) Journal of the Chem. Society tom. 39, p. 543.

(3) Berichte, ecc. tom. 14, p. 1644.

« Se poi si considera che il sale di Zinco dell'acido dimetilmalonico non perde la sua acqua di cristallizzazione che a 150°, cioè quando comincia a decomorsi, non credo irragionevole ammettere come ho fatto io, in seguito all'analisi, che anche il sale di bario possa trattenere dell'acqua di cristallizzazione sebbene scaldato a lungo a 100°.

« Se invece del permanganato potassio s'impiega come ossidante in bromo in soluzione alcalina, si ottengono gli stessi prodotti di scomposizione ma in questo caso si forma anche del bromoformio.

« Le condizioni in cui ho operato sono le seguenti:

« Una parte di acido filicico venne sciolta in 100 parti di soluzione acquosa di soda caustica al 4 % ed al liquido tenuto freddo con ghiaccio, si aggiunse goccia a goccia e sempre agitando del bromo fino a formazione di ipobromito stabile.

« La soluzione giallo-verdognola fu trattata con gas solforoso, quindi acidificata con acido solforico diluito ed esaurita con etere. Il residuo lasciato dall'etere sottoposto a distillazione a vapore diede un liquido torbido che lasciato a sè un certo tempo si separò nettamente in due strati, uno superiore acquoso, acido, molto più abbondante e col noto odore di acido butirrico, l'altro inferiore formato da poco liquido, pesante, molto rifrangente, dotato di odore aromatico eterico. Separato quest'ultimo, lavato fino a reazione neutra ed essiccato sul Ca Cl^2 fuso, presentava tutti i caratteri del bromoformio (odore, punto di ebullizione e di congelamento). La porzione che non distillò col vapor d'acqua, fornì una piccola quantità del solito acido $\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$.

« Anche ossidando l'acido filicico in soluzione eterica con acido nitrico fumante ottenni come prodotti principali acido butirrico e dimetilmalonico.

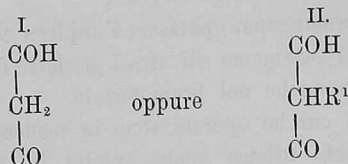
CONCLUSIONI.

« Dai fatti esposti nella presente Nota sarebbe certo prematuro trarre delle conseguenze decisive sulla costituzione dell'acido filicico, tanto più che tali fatti rappresentano solo una parte delle mie ricerche; essi però mi sembrano sufficienti per chiarire la sua funzione chimica.

« Che l'acido filicico possieda proprietà acide, e fuori dubbio, lo dimostrano chiaramente la sua solubilità negli alcali e nei carbonati alcalini, e la facilità con cui sposta l'acido acetico dalle sue combinazioni; ma è pure fuori dubbio che l'acido filicico non contiene carbossili, e non è quindi un acido nel vero senso della parola.

« Dalla facilità con cui fornisce le reazioni delle aldeidi e dei chetoni, dai diversi prodotti di condensazione che forma coll'idrossilamina e la fenilidrazina, dal fatto che l'acqua ossigenata gli cede facilmente un atomo d'ossigeno per trasformarlo in un vero acido, finalmente dalla scomposizione ca-

ratteristica dell'acetato neutro di rame⁽¹⁾, sono indotto ad ammettere che le proprietà acide dell'acido filicico siano dovute alla sua funzione di β -chetoaldehyde e che quindi nella sua molecola si trovi uno di questi due aggrupamenti atomici:



« Considerando poi la stabilità dell'acido filicico libero, la difficoltà con cui si scioglie nei carbonati alcalini, la sua resistenza all'azione del sodio metallico e d'altra parte il suo potere acido abbastanza energico da scomporre l'acetato di rame, credo più probabile l'esistenza del gruppo II.

« Questa funzione di cheto-aldeide, unitamente ai prodotti di scomposizione ottenuti coi diversi agenti ossidanti, mi permette poi di sollevare il dubbio se l'acido filicico appartenga realmente alla serie aromatica come finora è stato universalmente ammesso. *Grabowsky* per fusione colla potassa ottenne della floroglucina, fatto che io stesso ho potuto confermare; inoltre io ho pure ottenuto dell'acido ftalico facendo agire l'acido nitrico sopra alcuni prodotti di scomposizione dell'acido filicico, avuti per l'azione dell'acido cloridrico in tubo chiuso ad alta temperatura; ma quando si pensa che nè la floroglucina, nè l'acido ftalico, nè alcun altro derivato della serie aromatica si può ottenere direttamente dall'acido filicico per una reazione molto semplice; quando si considera che per l'azione degli ossidanti meno energici, come l'acqua ossigenata, l'acido filicico fissa dapprima un atomo di ossigeno alla sua molecola e successivamente si scinde subito in acido dimetilmalonico e butirrico, si è indotti ad ammettere che nessun nucleo aromatico preesista nella sua molecola.

« La funzione di chetoaldehyde dell'acido filicico è più che sufficiente per spiegare la formazione di una catena chiusa, sia per l'effetto della fusione colla potassa caustica, sia pel riscaldamento con acido cloridrico in tubo chiuso, e la formazione della floroglucina dall'acido filicico per la sua fusione colla potassa è resa anche più probabile dalla sintesi della floroglucina ottenuta da *Baeyer*⁽²⁾ partendo dal derivato sodico dell'etere malonico.

« Naturalmente mi riservo di dilucidare meglio questo punto, ed ho fiducia che le mie ulteriori ricerche varranno a chiarire almeno in parte la costituzione di questa interessante sostanza ».

(1) Claisen, Berichte, tom. 22, p. 1018.

(2) Berichte, ecc., tom. 18, p. 3454.

Chimica. — *Sopra la configurazione di alcune gliosime.* Nota di A. ANGELI e G. MAGAGNINI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Chimica. — *Sulle Selenetine. Nuova serie di composti del Selenico.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

CORRISPONDENZA

Il Segretario BLASERNA dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia delle scienze di Cracovia; la R. Accademia delle scienze di Lisbona; la Società fisico-matematica di Kasan; la Commissione geodetica svizzera di Zurigo; la Biblioteca del Museo nazionale di Buenos Aires.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 2 giugno 1894.

Ährling E. — Carl von Linnés Brefvexling. Stockholm, 1885. 8°.

Auwers A. — Die Venus-Durchgänge 1874 und 1882. Bd. V. Berlin, 1893. 4°.

Baroni E. — A proposito di una comunicazione di L. Micheletti che ha per titolo: *Ochrolechia Parella* var. *Isidioidea* Mass. Firenze, 1893. 8°.

Id. — Contribuzione alla lichenografia della Toscana. Firenze, 1891. 8°.

Id. — Del posto che occupa la *Rhodea japonica* Roth tra le famiglie vegetali, e sul suo processo d'impollinazione. Firenze, 1894. 8°.

Id. — Lichenes pedemontani a Cl. Prof. Arcangeli in Monte Cinisio et Monte Rosa annis 1876 ac 1880 lecti. Florentiae, 1892. 8°.

Id. — Licheni raccolti dal prof. E. Rodegher nell'Italia superiore. Firenze, 1893. 8°.

Id. — Noterelle crittogamiche. Firenze, 1892. 8°.

Id. — Notizie e osservazioni sui rapporti dei licheni calcicoli col loro substrato. Firenze, 1893. 8°.