

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCIII
1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

I° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Alcuni nuovi derivati del Veratrol* ⁽¹⁾. Nota di AUSONIO DE GASPARI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Azione del bromo sul veratrol. — Il veratrol è assai facilmente attaccato dal bromo ⁽²⁾. Non è guari, il Brüggemann facendo agire sul veratrol disciolto in quattro volte il suo peso di tetracloruro di carbonio una corrente di vapori di bromo, ha ottenuto il bibromo derivato, identico a quello già avuto da Merck. Ripetendo queste esperienze, io ho potuto constatare che se i vapori di bromo passano diluiti da una corrente di aria, si ottiene facilmente il monobromo composto.

Gr. 10 di veratrol, disciolti in gr. 50 di acido acetico, si pongono in un palloncino, raffreddato da corrente di acqua fredda e comunicante con altro palloncino contenente la quantità calcolata di bromo (circa gr. 4) e con un aspiratore. In questo modo si ottiene una corrente di vapori di bromo assai diluita; e si nota che il liquido rimane affatto incolore: soltanto verso la fine della reazione appare una leggera colorazione giallognola. L'esperienza dura circa 24 ore. Neutralizzato l'acido acetico con soluzione di carbonato sodico, precipita un olio pesante, biancastro: questo prodotto contiene in soluzione piccola quantità di bibromo, come potei accorgermi dal residuo della distillazione. Trattato infatti questo residuo con alcool bollente, si ottengono cristalli aghiformi, fondenti a 92, che l'analisi ha confermato essere di bibromoveratrol. Due distillazioni in corrente di vapor d'acqua bastano per ottenere il monobromoveratrol in stato di sufficiente purezza: è allora incolore, fortemente rifrangente e di odore gradito. Distilla a 254°5-256°. Il rendimento è di circa l'85 %.

La determinazione di bromo, fatta col metodo di Carius, ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,4836 di sostanza diedero gr. 0,4162 di AgBr
II. " 0,5475 " " " 0,4732 "

calcolato per $C^6H^8(OCH^3)^2.Br.$

Br. % = 36,86

trovato
I II
36,62 36,76

Azione dell'acido nitrico sul monobromoveratrol. — Questo composto si nitra assai facilmente. Con acido nitrico della densità di 1,36 la reazione è piuttosto blanda. Per diluizione con molta acqua precipita un prodotto giallo, amorfo, che cristallizza dall'alcool diluito, dove è solubilissimo, in sottili aghi giallo-citrino chiari, fondenti a 124°5-125°. Sublima, decomponendosi in parte con deflagrazione. In corrente di vapor d'acqua distilla inalterato.

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

⁽²⁾ Merck, Annalen CVIII, 60. — Brüggemann, Journal für pr. chem. N. 4-5, 1896.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

per gr. 0,4435 si ebbero cc. 21 di azoto a 751 mm. di pressione e a 14°.5

calcolato per $C^6H^3(OCH^3)_2.NO^2.Br$	trovato
Azoto % = 5,34	5,47

È dunque un mononitrobromoveratrol.

Con acido nitrico fumante a 1,48 di densità si ottiene del pari il derivato mononitro. Con miscela di acido solforico e di acido nitrico fumante a parti uguali la reazione è assai energica e conviene raffreddare. Diluendo con molta acqua, precipita un prodotto giallo cupo, amorfo, che raccolto su filtro e cristallizzato dall'alcool si presenta in minute laminette formate da unione di aghi, e fondenti a 113-114°. È pur esso volatile in corrente di vapor d'acqua.

La determinazione dell'azoto ha dato questo risultato:

per gr. 0,2882 di sostanza, cc. 23 di N. a 755 mm. e a 14°.

calcolato per $C^6H(OCH^3)_2(NO^2)_2.Br$	trovato
N % = 9.12	9,23

trattasi cioè di binitrobromoveratrol.

Ho tentato di preparare un trinitrobromoderivato, ma il risultato è stato negativo.

Azione dell'acido solforico sul veratrol. — Gr. 10 di veratrol sono stati messi a contatto di gr. 20 di acido solforico del commercio (66° Beaumé = 1,84 di densità). Il veratrol si è disciolto tosto sviluppando calore. Dopo qualche ora, aggiungendo entro tubo d'assaggio un po' acqua ad alcune gocce della miscela, precipitava ancora inalterato il veratrol: dopo una giornata la reazione non era ancora completa. Si scaldò allora per circa mezz'ora a bagno maria e, diluendo quindi con acqua, il liquido restò omogeneo, leggermente roseo. Neutralizzando un carbonato di bario, se ne ebbe il sale bario che per evaporazione della soluzione si depose in belle laminette a contorno rombico, con angolo del rombo di circa 45°, appartenenti al sistema trimetrico⁽¹⁾. Solubile nell'acqua, pochissimo nell'alcool e nell'etere.

Ricristallizzato quattro volte, l'analisi ha dato questi risultati:

acqua di cristallizzazione — a 100° perde $2H^2O$
 " " a 140° rimane anidro
 " " a 145° comincia a decomporsi colorandosi in violetto scuro.

I. gr. 1,3781 di sostanza perdono gr. 0,1176 = a 8,53 %

II. " 1,3689 " " " 0,1158 = a 8,45 %

Calcolato per $[C^6H^3.(OCH^3)_2SO^3]^2Ba.3H^2O$ = a 8,64 %.

(¹) Da osservazioni al microscopio polarizzatore che debbo alla cortesia del sig. F. Millosevich.

La determinazione di bario ha dato:

- I. per gr. 1,1494 di sostanza — gr. 0,4240 di BaSO_4
 II. " " 1,1918 " — " 0,4416 "

calcolato	trovato	
	I	II
21,92 %	21,68	21,78

Sale di piombo. — È stato preparato dal sale di bario per doppia decomposizione con carbonato di piombo. È solubilissimo nell'acqua, assai più del precedente; quasi del tutto insolubile in alcool assoluto, etere assoluto. Cristallizza anch'esso in lamine a contorno rombico, a riflesso madreperlaceo, trimetrico.

Ricristallizzato tre volte, l'analisi ha dato i seguenti risultati:

- per l'acqua di cristallizzazione — a 100° perde $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
 " " a 135° si ha anidro
 " " a 145° si decompone colorandosi in bruno.
 Gr. 0,7385 perdono . . . gr. 0,0575 = 7,78 % di H_2O
 Calcolato per $(\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{SO}_3)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = 7,78 % "

La determinazione di piombo:

- I. gr. 0,6022 di sostanza danno gr. 0,2591 di PbSO_4
 II. " 1,4771 " " " 0,6845 di PbCrO_4

calcolato	trovato	
	I	II
Pb % = 29,68	29,34	29,72

Lo studio di altri sali mi ha confermato trattarsi veramente di acido monosolfonico.

L'acido libero ho potuto ottenerlo dal sale di piombo per decomposizione con idrogeno solforato. È difficile ottenerlo in buona quantità, perchè assai volatile in vapor d'acqua, per cui nel concentrarne a bagno maria la soluzione, la massima parte di esso va perduta. Cristallizza assai difficilmente, dall'acqua in lamine sottilissime, di aspetto madreperlaceo; dall'alcool diluito in sottili aghi. È insolubile nell'alcool assoluto, nell'etere, ligroina, benzina. Non fonde, si decompone col calore appena oltre i 100° , imbrunendo. Lasciato per alcun tempo nel vuoto, perde tutta l'acqua, che riacquista poi in breve al contatto dell'aria.

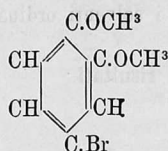
La determinazione del S ha dato questi risultati:

- I. gr. 0,9227 danno gr. 0,8445 di BaSO_4 = 12,46 %
 II. " 0,6181 " " 0,5646 " = 12,53 %
 Calcolato per $\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 12,59 %

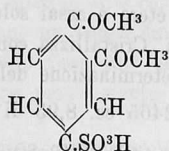
Tanto di questo acido veratrilmonosolfonico, quanto del monobromoveratrol, ho tentato di stabilire la costituzione. Ho fuso perciò e l'uno e l'altro con potassa, arrestando l'operazione non appena avvenuta la fusione ignea.

Trattando quindi con un acido la massa ed estraendo con etere, ho ottenuto da questo in entrambi i casi pochi centigrammi di prodotto cristallino, fondente a circa 135°. Con soluzione diluita di cloruro ferrico ebbi una colorazione verde bluastra: con soluzione di idrato sodico la ebbi rosso-viva.

Per mancanza di prodotto non ho potuto fare altre e più sicure ricerche; ma il fatto, che il punto di fusione del prodotto ottenuto si avvicina assai a quello dell'ossidrochinone (140°,5), anziché a quello del pirogallol (115°), e che le due reazioni colorate corrispondono a due caratteristiche dell'ossidrochinone, mi fanno propenso a credere che la costituzione dei due composti da me avuti sia la seguente:



monobromoveratrol



acido veratrilmonosolfonico

Ma su questo argomento spero di poter dare fra breve più sicuri risultati.

Azione del PhCl^3 e dell' NH^3 sull'acido veratrilmonosolfonico. — Gr. 3,5 di sale baritico anidro sono stati posti a reagire con gr. 2,3 di pentacloruro di fosforo. A freddo non si manifesta reazione alcuna. Scaldando leggermente, la miscela si rapprende ed a temperatura di circa 50° si compie la reazione con notevole sviluppo di acido cloridrico: la miscela si trasforma in un liquido denso sciropposo, leggermente giallognolo. Si lascia raffreddare, quindi si aggiunge poco per volta soluzione di ammoniaca concentrata a 0°: avviene una reazione tumultuosa, energica con grande sviluppo di calore. Si raffredda, e si ottiene una massa cristallina colorata in roseo, che sciolta in acqua lascia depositare per raffreddamento un prodotto cristallizzato in sottili e lunghi aghi, flessibili, che purificati per ripetute cristallizzazioni dell'alcool diluito rimangono scolorati e fondono a 136°,5-137°,5. La reazione avviene meglio usando il sale sodico.

È solubilissima nell'acqua, poco solubile nella benzina, nell'etere, eteri del petrolio, alcool assoluto: fonde sotto l'acqua. Cristallizza con $2\text{H}^2\text{O}$.

L'analisi la caratterizza per solfoveratrilamide.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

- I. per gr. 0,2897 cc. 14,2 di Azoto a 750 mm. e 14°,5
 II. " " 0,3375 " 16,7 " a 759 mm. e 14°,5

calcolato per $C^6H^5(OCH^3)_2SO^2.NH.2H^2O$

N % = 5,53

trovato

I. N % = 5,63

II. " = 5,68

Azione dell'anilina sul cloruro di solfoveratrile. — Il cloruro di solfo-veratrile, preparato come più sopra ho detto, è stato messo a reagire con fenilammina purissima. La reazione è meno energica che nel caso dell'ammoniaca. Si ottiene una massa densa, brunastra, che lasciata a sè diventa vischiosa e si mantiene tale per lungo tempo. Trattata con acqua non si discioglie che in piccolissima parte. È solubile abbastanza nell'alcool diluito e da questo si ottiene per raffreddamento un prodotto cristallizzato in lunghi aghi bianchi, flessibili, che fonde costantemente a 130°,5-131°,5 rammollendo a 124°.

Nell'etere è assai solubile ed in quasi tutti i solventi ordinari, appena nell'acqua. Cristallizza con $2H^2O$.

La determinazione dell'azoto ha dato questi risultati:

per gr. 0,2465 cc. 8,95 di N a 753 mm. e 14°.

calcolato per $C^6H^5(OCH^3)_2.SO^2.NHC^6H^5.2H^2O$

N % = 4,25

trovato

N % 4,21

È quindi la solfoveratrilanilide.

Azione del $CH^3.COCl$ sulla solfoveratrillammina. — Della solfoveratrillammina ho preparato il derivato acetilico.

Gr. 5 di solfoveratrillammina sono stati posti a reagire con il doppio della quantità calcolata di cloruro di acetile, in palloncino munito di refrigerante a ricadere. La solfoveratrillammina era stata precedentemente tenuta per un'ora in stufa a 130°. A freddo non si manifesta reazione alcuna: riscaldando, cominciano tosto a svilupparsi abbondanti vapori di acido cloridrico e solo dopo circa sei ore la reazione è completa. Distillando l'eccesso di cloruro di acetile, rimane una massa biancastra, che cristallizzata diverse volte dall'acqua e dall'alcool diluito fonde a 140-141°: si presenta in sottili aghi. L'analisi ha dato questi risultati:

gr. 0,8290 di sostanza hanno dato gr. 0,1569 di H^2O e gr. 0,5333 di CO^2
 " 0,2767 " " cc. 13,85 di N a 760° e 14°.

Calcolando per $C^6H^5(OCH^3)_2SO^2.NH.COCH^3$

trovato

C % = 44,33

C % = 44,20

H % = 5,01

H % = 5,30

N % = 5,4

N % = 5,80

L'acido solforico fumante colora in verde il veratrol e dà una massa densa, vischiosa, verde, che dopo un giorno si rapprende cristallina. Formazione il sale di bario, l'analisi ha dimostrato ch'esso è acido monosolfonico.

La reazione qui avviene tosto, a freddo, e con sviluppo di calore. Se si riscalda, il veratrol si resinifica; per cui credo sia difficile poterne avere il bisolfo acido.

Continuerò lo studio di questi derivati, e spero di poterlo fra breve presentare assai più completo.

Chimica — *Sopra un caso di pietrificazione artificiale dei tessuti vegetali.* Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Da quasi un decennio il dott. Carlo Auer von Welsbach enunciò una singolare proprietà delle terre rare, che cioè le miscele fatte con esse o colla magnesia, o colla zirconia, o coll'allumina, hanno un potere emissivo per la luce, mentre sono arroventate, maggiore di quello posseduto dalle singole terre ⁽¹⁾ e propose anche un modo per utilizzare praticamente questa proprietà nell'illuminazione a gas ⁽²⁾.

Questo metodo consiste nell'imbeverare un tessuto di fibre vegetali della soluzione di sali delle anzidette terre che, come per esempio i nitrati, siano decomponibili col calore; nello spremere fortemente l'eccesso di liquido; nell'asciugare e nel sospendere il tessuto così impregnato sulla fiamma di un becco Bunsen. In questa operazione il tessuto brucia completamente, i nitrati si decompongono e si ottiene un residuo leggero e poroso di ossidi intimamente mescolati, ulteriormente inalterabile al calore, il quale conserva tanto la forma a rete del tessuto quanto la forma cilindro-conica che ad esso fu data affinché meglio abbracciasse la fiamma.

Quali altri fenomeni avvengono in quel procedimento e perchè il tenue residuo o scheletro terroso, malgrado la sua sottigliezza, ha una solidità tale da permetterne l'uso per lungo tempo?

Se si impregna un pezzo di tessuto di cotone — ed è indifferente la grossezza dei fili e delle maglie — colla soluzione di una delle accennate

(1) Invece l'aggiunta di taluni ossidi, per es. dell'ossido di ferro, diminuisce grandemente il potere illuminante delle miscele e le rende praticamente inapplicabili. Per dimostrarlo si può servirsi di una ordinaria reticella Auer: con un pennello si applica, nel senso longitudinale, una soluzione diluita di solfato ferroso in modo che per capillarità essa si estenda soltanto sopra una metà della reticella: accendendo la lampada, una metà emetterà la luce come prima, l'altra metà resterà oscura.

(2) Bollettino delle privative industriali del Regno d'Italia, anno 1886, pag. 255 e 1838.