

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

di Wheatstone nelle condizioni di massima sensibilità, cioè rendendo quasi eguali fra loro le resistenze dei quattro lati.

Alle esperienze ora descritte, comprovanti nel modo migliore la esistenza del vero fenomeno di Hall nell'amalgama liquida di bismuto, ne intercalammo altre collo stesso mercurio chimicamente puro che si adoperava per la preparazione dell'amalgama.

Una stessa doppia lamina di vetro veniva prima riempita con mercurio e poi coll'amalgama liquida. Assoggettata, nelle due diverse condizioni, all'esperienza, essa condusse sempre a risultato negativo col mercurio ed ai risultati già descritti coll'amalgama liquida di bismuto. Del resto, l'assenza del fenomeno di Hall nel mercurio puro era già stata rilevata dal prof. Roiti (1) fin dal 1882.

Queste nostre esperienze, per l'indole loro, non si prestavano a determinazioni assolute; da esse ad ogni modo ci sembra messo fuori di dubbio, che il fenomeno di Hall non è incompatibile con lo stato liquido.

Chimica. — *Composti organo-mercurici dell'acido benzoico.*

Nota di LEONE PESCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo nelle mie ricerche sulle combinazioni che si formano sostituendo nei composti aromatici l'idrogeno benzenico per opera del mercurio, ho tentato utilmente di ottenere dall'acido benzoico un prodotto contenente mercurio nucleare facendo reagire con detto acido l'acetato mercurico a temperatura elevata. Impiegando le sostanze reagenti in debite proporzioni si forma infatti un composto che non dà le reazioni dei sali di mercurio e risponde alla formola: $\text{H}_g \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CO}$.



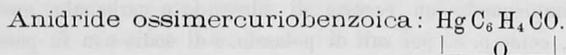
Questo composto è un'anidride endomolecolare di un acido molto instabile che non ho ancora potuto ottenere allo stato libero, e cioè dell'acido *ossimercuriobenzoico* $\text{HO H}_g \text{C}_6 \text{H}_4 \text{COOH}$, e può anche considerarsi come un sale interno nel quale la parte acida della molecola è in certo qual modo salificata dalla sua parte basica.

L'anidride dell'acido ossimercuriobenzoico fornisce tanto cogli acidi alogenici, come colle basi, dei sali dell'acido corrispondente, il quale infatti si comporta da un lato come l'idrossido di un metallo complesso, dall'altro come un ordinario acido organico.

Oltre a ciò quell'anidride reagisce coi sali aloidi addizionandosi e formando dei prodotti che rappresentano l'acido ossimercuriobenzoico nel quale tanto l'ossidrile basico quanto il carbossile sono neutralizzati.

(1) L. c.

In quanto alla posizione occupata dal mercurio in questi composti, sebbene io non abbia fatte speciali esperienze per determinarla, pure non esito ad ammettere, basandomi sui fatti già più volte da me osservati (1), che il metallo si trovi in posizione *para*.



La preparazione di questo composto fu praticata fondendo insieme una miscela composta di gr. 32 di acetato mercurico con gr. 20 di acido benzoico. La massa scaldata entro ampio tubo di vetro disposto in bagno d'olio, entrò in fusione verso 100°. A 130° circa si manifestò una viva reazione che durò lungamente intanto che la temperatura si mantenne fra 130°-140°. Il liquido si intorbidò e si fece poi leggermente pastoso. Si mantenne il riscaldamento fintanto che un saggio del prodotto trattato con potassa caustica non produsse più ossido giallo di mercurio. Si gettò la massa nell'acqua e si lasciò raffreddare con che divenne solida e friabile. Si ridusse in polvere fine e si trattò con acqua ed ammoniaca, e si ebbe una quasi completa soluzione. Si filtrò, si aggiunsero al liquido 70 gr. di carbonato di sodio cristallizzato, si portò all'ebollizione che si mantenne per circa due ore, si lasciò raffreddare, si filtrò, e si trattò con una corrente di anidride carbonica. Si formò un abbondante precipitato polveroso bianco che fu raccolto, lavato, e trattato con la soluzione ordinaria di carbonato d'ammonio, adoperando di questo reattivo la quantità necessaria a sciogliere completamente il prodotto. Si ebbe un liquido leggermente giallo il quale depose poi ben cristallizzato l'ossimercuriobenzoato d'ammonio che sarà descritto più avanti. Da questo sale si preparò poi l'anidride ossimercuriobenzoica stemperandolo nell'acqua e trattandolo con acido acetico in eccesso, raccogliendo il prodotto, lavandolo con acqua, e seccandolo. Dall'ossimercuriobenzoato d'ammonio si ottenne l'anidride anche trasformandolo primamente in sale di sodio, facendolo bollire con soluzione di carbonato di sodio fino a che più non si svolgeva ammoniaca, lasciando raffreddare, filtrando, e precipitando poi mediante corrente di anidride carbonica.

Ottenuta col primo metodo l'anidride ossimercuriobenzoica è una polvere bianca, amorfa: col secondo metodo si ha in forma di mammelloni microscopici.

È insolubile nei solventi ordinari. È difficilmente decomposta per opera degli acidi minerali. Esposta all'azione del calore non fonde; ma, fortemente scaldata, si scompone con viva deflagrazione.

Analisi. — Calcolato: Hg % 62,50. — Trovato: Hg %, 62,31, 62,23, 62,32, 63,11, 62,67, 62,54.

(1) Gazz. Chim., XXIII, b. 521-529.

Ossimercuriobenzoati.

Di questi sali pochi furono ottenuti ad uno stato soddisfacente di purezza a motivo della loro dissociabilità, ad evitare la quale si dovettero poi sempre preparare impiegando un eccesso di idrossido o carbonato metallico. Per alcuni anzi, come p. e. pei sali di potassio e di sodio non fu possibile separare l'ossimercuriobenzoato dalla soda o potassa caustica che si trovavano nella soluzione nella quale era avvenuta la combinazione.

Ossimercuriobenzoato d'ammonio: $\text{HO Hg C}_6\text{H}_4\text{COO NH}_4$. — Si preparò sciogliendo l'anidride nel carbonato d'ammonio, impiegando di questo la quantità necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Si ha una leggera effervescenza. Dopo breve tempo si separa il sale ben cristallizzato in forma di aghetti brillanti. Il prodotto fu purificato sciogliendolo in soluzione diluita di carbonato d'ammonio scaldata a circa 80° e filtrando. Dal filtrato, per raffreddamento lo si ottenne in forma di sottili aghi splendenti che furono raccolti, spremuti fra carta, e seccati sopra la calce viva in atmosfera fortemente ammoniacale.

Si scioglie discretamente nell'acqua fredda comunicando al liquido reazione caustica ed una leggera opalescenza dovuta a dissociazione. Questa soluzione acquosa a 100° svolge abbondantemente ammoniacca e depone anidride ossimercuriobenzoica. Per opera degli acidi, compreso l'acido carbonico, si ha pure scomposizione con separazione della stessa anidride. All'aria perde lentamente ammoniacca.

Analisi. — Calcolato: Hg % 56,34; N 3,94. — Trovato: Hg 57,11, 56,92; N 3,71, 3,70, 3,98.

Ossimercuriobenzoato di bario: $(\text{HO Hg C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ba}$. — Si ottenne sciogliendo a freddo, fino a rifiuto, l'anidride nell'acqua di barite satura alla temperatura ordinaria e filtrando. Il liquido abbandonato a sè in luogo fresco depose il prodotto in forma di mammelloni composti di aghi. Fu raccolto rapidamente, spremuto fra carta, e seccato sopra la calce viva. È molto caustico, ed assorbe avidamente l'anidride carbonica dell'aria.

Analisi. — Calcolato: Hg % 49,30; Ba % 16,93. — Trovato: Hg 48,14, 48,12; Ba 16,54, 16,59.

Il rapporto fra le proporzioni di mercurio e quelle di bario risponde assai bene al rapporto dei due metalli nel sale contenuti.

Ossimercuriobenzoato di calcio: $(\text{HO Hg C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ca}$. — Si preparò sciogliendo a saturazione anidride ossimercuriobenzoica nell'acqua di calce e distillando il liquido filtrato in corrente di idrogeno. Arrivata la concentrazione ad un certo punto, si separò dal liquido tuttora bollente una polvere bianca che fu raccolta e seccata sopra la calce. Il composto così preparato conteneva, come era facile prevedere, un eccesso di idrato di calcio.

Analisi. — Calcolato: Hg % 56,02; Ca % 5,60. — Trovato: Hg 54,29, 53,60; Ca 7,84.

Ossimercuriobenzoato di magnesio: $(\text{HO Hg C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Mg}$. — Fu preparato operando come per quello di calcio, soltanto si evaporò la soluzione già concentrata per distillazione in corrente di idrogeno, all'aria sul bagnomaria. È una polvere bianca, amorfa, leggera, di reazione caustica.

Analisi. — Calcolato: Hg % 57,31. — Trovato: 54,65.

Ossimercuriobenzoato di isoamilamina: $\text{HO Hg C}_6\text{H}_4\text{COO HC}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$. Si preparò una soluzione mediocemente concentrata di carbonato di isoamilamina ed in questa, scaldando alla temperatura del bagnomaria, si sciolse fino a saturazione anidride ossimercuriobenzoica. Si filtrò. Il liquido per raffreddamento depose dei mammelloni composti di microscopiche laminette scolorite, che furono raccolti, lavati con soluzione acquosa di isoamilamina, spremuti fra carta e seccati sulla calce in atmosfera satura di vapori di isoamilamina.

Analisi. — Calcolato: Hg % 47,06; isoamilamina % 2,05. — Trovato: Hg 47,12; isoamilamina 2,21.

Ossimercuriobenzoato di benzilamina. $\text{HOHgC}_6\text{H}_4\text{COOHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$. — Fu preparato operando come per il composto precedente. È in forma di laminette brillanti scolorite.

Analisi. — Calcolato: Hg % 44,94; benzilamina % 2,4. — Trovato: Hg 45,84; benzilamina 2,4.

Acido cloromercuriobenzoico e suoi sali.

Acido cloromercuriobenzoico: $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. — Si preparò precipitando con acido acetico una soluzione acquosa di uno dei suoi sali alcalini ottenuta mediante il concorso di un eccesso di cloruro alcalino. È una polvere microcristallina scolorita, solubile alquanto nell'acqua bollente e negli alcool etilico e metilico pure bollenti, con parziale scomposizione. Da queste soluzioni si separano infatti dei prodotti cristallizzati che rappresentano prodotti di decomposizione.

Analisi. — Calcolato: Hg % 56,10. — Trovato: Hg 56,17, 56,23.

Cloromercuriobenzoato di sodio: $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{COONa} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Ad una soluzione acquosa di cloruro di sodio satura a freddo si aggiunse scaldando al bagnomaria tanta anidride ossimercuriobenzoica quanta se ne sciolse. Si filtrò il liquido e si abbandonò a lento raffreddamento. Si separò un prodotto cristallino commisto a piccola quantità di sostanza amorfa. Scaldando la massa a circa 60° si ridisciolse il solo prodotto cristallizzato, il quale nuovamente si depositò dal liquido filtrato per raffreddamento. Era in forma di lamine esagonali, brillanti, scolorite, le quali sfiorirono a 100° perdendo l'acqua di cristallizzazione. (Calcolato H_2O % 10,63. Trovato 10,40, 10,45).

Analisi. — Il sale seccato a 100° diede: Hg % 52,99; Na % 6,10. —
Calcolato: Hg % 52,84; Na 6,08.

Cloromercuriobenzoato d'ammonio con cloruro d'ammonio:



Trattando l'anidride ossimercuriobenzoica a freddo con soluzione concentrata di cloruro d'ammonio, si forma una massa cristallina di aghi finissimi ai quali è commista una materia grumosa. Aggiungendo ammoniaca si ha un liquido limpido che, abbandonato sotto campana in presenza di acido solforico, depone ciuffi di aghi sottilissimi che vengono raccolti ed asciugati fra carta.

Analisi. — Calcolato: Hg % 41,62; N 8,74. — Trovato: Hg 40,44, 40,47; N 8,61.

Cloromercuriobenzoato d'anilina: $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{COOHC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. — Si sospese nell'alcool l'acido cloromercuriobenzoico, poi, scaldando all'ebollizione, si aggiunse anilina fino a soluzione completa dell'acido. Si filtrò il liquido caldo e si abbandonò a lento raffreddamento. Si separarono lunghi aghi sottili incolori.

Analisi. — Calcolato: Hg % 44,49. — Trovato: 43,97, 44,14.

Acido bromomercuriobenzoico e suoi sali.

Acido bromomercuriobenzoico: $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. — Si preparò trattando con acido acetico diluito la soluzione di anidride ossimercuriobenzoica nel bromuro di potassio. È una polvera bianca, amorfa, che fu lavata con poca acqua, spremuta fra carta, seccata sopra l'acido solforico. Si scioglie, come l'acido cloromercuriobenzoico, negli alcool etilico e metilico bollenti, e si separa poi ben cristallizzato in aghi, ma inquinato da sostanze eterogenee.

Analisi. — Calcolato: Hg % 49,88. — Trovato: 49,52, 49,73.

Bromomercuriobenzoato di potassio: $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COOK}$. — Si sciolsero cinque grammi di bromuro di potassio in trenta grammi di acqua, si aggiunsero alla soluzione due grammi di anidride ossimercuriobenzoica e si scaldò al bagno maria, non che tutta o quasi l'anidride si sciolse. Si filtrò e si abbandonò a lento raffreddamento. Si depose una sostanza amorfa, insieme ad un prodotto cristallizzato in forma di aghi riuniti a mammelloni. Scaldando nuovamente a 50° circa si disciolse soltanto questa ultima sostanza, la quale dal liquido filtrato, per lento raffreddamento si separò di nuovo ben cristallizzata.

Analisi. — Calcolato: Hg % 45,56; K % 8,88. — Trovato: Hg 45,93, 46,00; K 8,41.

Bromomercuriobenzoato di sodio: $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COONa} + 4\text{H}_2\text{O}$. — Si preparò operando come per il sale precedente ed impiegando 3 gr. di anidride e 60 c.c. di acqua contenente in soluzione 30 gr. di bromuro di sodio.

È in forma di prismetti scoloriti. Questo composto perde l'acqua di cristallizzazione stando sopra l'acido solforico. (Calcolato H_2O % 14,55. Trovato 13,64).

Analisi. — Il sale anidro diede: Hg % 47,80, 47,46; Na 5,74. — Calcolato: Hg % 47,04; Na 5,46.

Bromomercuriobenzoato di bario: $(BrHgC_6H_4COO)_2Ba + 3H_2O$. — Fu preparato operando come per i sali precedenti per azione dell'anidride sopra una soluzione acquosa concentrata di bromuro di bario. È in forma di mammelloni composti di aghi sottili. Questo sale perde l'acqua di cristallizzazione a 100° . (Calcolato: H_2O % 5,55. Trovato: 5,50).

Analisi. — Il sale anidro conteneva: Hg % 42,46; Ba % 14,59. — Calcolato: Hg 42,67; 14,66.

Acido iodomercuriobenzoico e suoi sali.

Acido iodomercuriobenzoico: $IHgC_6H_4COOH$. — Quando si tratta con acido acetico la soluzione acquosa di un iodomercuriobenzoato, si ottiene un precipitato bianco polveroso di acido iodomercuriobenzoico: ma questo composto si altera rapidamente. Raccolto alla pompa, spremuto fra carta senza lavarlo, e seccato sopra l'acido solforico, fornisce all'analisi numeri che si allontanano sensibilmente dalle quantità calcolate (Calcolato Hg % 44,64. Trovato Hg 46,82, 46,99). Ma più ancora se ne allontanano se il prodotto fu lungamente a contatto coi solventi. Infatti un campione lavato a lungo con acqua conteneva 47,26, 47,19 % di mercurio.

Iodomercuriobenzoato di potassio: $IHgC_6H_4COOK$. — In 15 c.c. di acqua si sciolsero 2 gr. (1 mol.) di ioduro potassico ed in questo liquido si stemperarono 4 gr. (1 mol.) di anidride ossimercuriobenzoica. Si formò una poltiglia cristallina, la quale fu scaldata a $40-50^\circ$ con che si ottenne un liquido alquanto torbido, leggermente colorato di giallo, che si filtrò. Il filtrato prontamente raffreddato abbandonò nuovamente la materia cristallina la quale era in forma di aghi scoloriti, brillanti. Operando con rapidità la reazione riesce quasi quantitativa. Se invece si lascia lungamente il prodotto in contatto coll'acqua madre, si separa una materia gelatinosa, il liquido si fa fortemente caustico, e col solfuro d'ammonio produce un forte precipitato di solfuro mercurico. Scaldando allora di nuovo a $40-50^\circ$ e filtrando, il rendimento in prodotto cristallino è molto scarso. L'iodomercuriobenzoato di potassio si scioglie nell'acqua fredda con leggera opalescenza.

Analisi. — Calcolato: Hg % 41,15; K 8,02. — Trovato: Hg 40,45, 40,82; K 8,74.

Iodomercuriobenzoato di sodio: $IHgC_6H_4COONa$. — Si preparò operando come fu detto per il sale di potassio ed impiegando 20 c.c. di acqua, gr. 1,5 di ioduro di sodio, e gr. 3,2 di anidride ossimercuriobenzoica. È in forma di aghi scoloriti.

Analisi. — Calcolato: Hg % 42,55; Na 4,89. — Trovato: Hg 42,51, 42,55, 42,49; Na 4,42.

Iodomercuriobenzoato di bario: $(\text{IHgC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ba}$. — Questo sale fu preparato per doppia decomposizione versando in una soluzione del corrispondente sale di potassio preparata di recente, una soluzione di ioduro di bario. Il composto si separa sotto forma di precipitato bianco costituito di aghi microscopici, poco solubili nell'acqua.

Analisi. — Calcolato: Hg % 38,80; Ba % 13,33. — Trovato: Hg 38,87, 38,84, 38,89, 39,40; Ba 12,18, 12,37, 12,65, 12,68.

Fisiologia. — *La composizione delle ceneri della placenta* ⁽¹⁾.
Nota II ⁽²⁾ del dott. V. GRANDIS, presentata dal Socio LUCIANI.

Dalla Nota precedente si rivela che la quantità di ceneri, ricavabili dalla incenerazione della placenta, è superiore alla quantità di sostanze inorganiche che Schmidt ed anche Bunge ⁽³⁾ dimostrarono essere presenti nel sangue dell'uomo. Questo fatto lascia intravedere una funzione speciale della placenta, che ha particolare interesse per la causa che mi determinò a studiarne la composizione chimica. Quindi è che, prima di rivolgere la mia attenzione allo studio dei componenti organici di quest'organo, ho voluto conoscere più da vicino quali fossero ed in che proporzione stessero tra loro gli elementi inorganici, che entrano nella sua costituzione. Ogni giorno col progredire delle conoscenze della chimica applicata alla biologia, si mostra più importante l'azione dei sali per la vita degli organismi in complesso e degli elementi cellulari che li costituiscono. Sono troppo noti i risultati di queste ricerche, e le importanti dottrine, che, per opera specialmente del Bunge ⁽⁴⁾ derivarono da esse, perchè occorra che io ne faccia oggetto di speciale dimostrazione; mi limiterò perciò a riferire quanto mi venne dato di riscontrare nella placenta: le conseguenze, che se ne potranno trarre, scaturiranno spontaneamente dall'esame dei numeri.

Collo scopo di facilitare gli esami non ho determinato separatamente la composizione delle ceneri delle varie placente studiate, ma ho riunito insieme le ceneri risultanti dalle varie placente e dai loro componenti, che avevano subiti eguali trattamenti, per cui il risultato delle mie analisi, pur essendo l'analisi fatta una sola volta, rappresenterà i valori medi che si sarebbero potuti

⁽¹⁾ Laboratorio di Fisiologia della facoltà di Medicina di Buenos-Aires.

⁽²⁾ V. questi Rendiconti, pag. 170.

⁽³⁾ Neumeister. Lehrbuch. der physiol. Chemie. II. Aufl. Iena, 1897.

⁽⁴⁾ Bunge, Lehrbuch der physiol. u. pathol. Chemie. 4^o Auflage. 1898 e Zeitschrift f. Biolog. 1874. Bd. 10 pag. 310. — Du Bois-Reymond's Archiv. f. Physiol., 1886, pag. 539.