

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

ruro di platino risulta poi evidente dalla formazione dell'acido tetracloroplatinico. Il tetracloruro di platino si unisce a due molecole di acqua, rendendone mobili, ovverosia sostituibili, due atomi di idrogeno. In mancanza di elementi sufficienti non vogliamo discutere per ora se le due molecole di acqua abbiano o no una eguale funzione; il fatto sperimentale è che l'acido cloridrico e l'acqua di fronte al tetracloruro di platino anidro si comportano in modo analogo.

Nell'acido pentacloroplatinico noi abbiamo il caso misto, poichè il tetracloruro di platino si è unito con una melecola di acqua e con una di acido cloridrico.

L'acido pentacloroplatinico si può anche considerare come derivante da un composto intermedio tra il tetracloruro di platino $PtCl_4$ e l'acido esacloroplatinico $PtCl_6H_2$, cioè da un acido monovalente $PtCl_5H$. Ammettere l'esistenza di questo acido è perfettamente plausibile, non solo perchè sembra che ne esista un sale, quello di p-nitroanilina $PtCl_5H \cdot C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, ma anche per analogia. Infatti il cloruro ramico $CuCl_2$ dà due serie di cloruri doppi; una serie azzurra $CuCl_4X_2$ ed una serie rosso-granata $CuCl_3X$. Scaldando per es., $CuCl_4K_2$, questo si scinde ad una data temperatura fissa, a 100° , in $CuCl_3K$ ed in ClK . A questi doppi sali corrispondono i cloroacidi analoghi $CuCl_2$, $HCl \cdot 3H_2O$ e $CuCl_2$, $2HCl$, $5H_2O$.

Il composto $PtCl_5H$, unendosi ad una molecola di acqua, darebbe l'acido pentacloroplatinico $[PtCl_5(HO)]H_2$ da noi studiato, comportandosi cioè in modo perfettamente analogo all'acido periodico HIO_4 , che dà con l'acqua diversi idrati, tra i quali ricordiamo specialmente il primo H_3IO_5 , i di cui sali hanno la formola $[IO_4(HO)]Me_2$ corrispondente a quella dei sali da noi studiati.

In qualunque modo si interpreti la costituzione di questo acido, a noi preme di averne dimostrata l'esistenza.

Chimica. — *Sul lapaconone* ⁽¹⁾. Nota II del dott. C. MANUELLI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Alcuni anni addietro il dott. Crosa ed io ⁽²⁾ abbiamo descritto, sotto il nome di lapaconone, una nuova sostanza volatile con il vapore d'acqua, che si trova nel legno di lapacio. Tale sostanza che corrisponde alla formola $C_{16}H_{16}O_2$, per ossidazione con acido nitrico ci fornì acido o-ftalico, e però sin da allora abbiamo supposto che fosse, come l'acido lapacico, un derivato della naftalina. In una prossima comunicazione renderò conto delle esperienze che con-

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

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, vol 4^o, semestre 2^o 1885, pag. 250.

fermano questa supposizione. In questa Nota mi occuperò solamente del comportamento del lapaconone con gli acidi minerali.

Gli acidi solforico, cloridrico, bromidrico e iodidrico, polimerizzano il lapaconone; quando l'azione ha luogo a caldo si forma un polimero fondente a 257°; operando a freddo questo composto è accompagnato da un'altro polimero fusibile a 164°; ambedue hanno un peso molecolare doppio del lapaconone: il secondo non si forma mai solo. Nell'azione degli acidi minerali sul lapaconone si ottiene pure, sempre in piccola quantità, una sostanza azzurra solubilissima nei comuni solventi, e che non mi è riuscito di purificare.

I. Azione dell'acido solforico sulla soluzione acetica di lapaconone. — Ho sciolti 10 gr. di lapaconone in acido acetico glaciale, in modo di avere una soluzione concentrata, aggiungendo a questa soluzione poche gocce di acido solforico a 66°, e scaldando leggermente il liquido diviene verde, e poi azzurro, mentre si separano dei cristallini bianchi splendidi. Scaldando circa un'ora a B. M. la reazione è quasi completa. La reazione va nello stesso modo anche a freddo, allora però è più lenta e solo dopo 24 ore è terminata. I cristallini raccolti alla pompa, e lavati con poco acido acetico, sono bianchi poco solubili negli ordinari solventi organici. Serve bene per la cristallizzazione l'acetone; dopo poche cristallizzazioni da questo solvente si hanno bianchi fondenti a 257°. Egualmente puro si può avere il prodotto precipitandolo con ligroina dalla soluzione in benzina.

I. All'analisi gr. 0,3063 di sostanza hanno dato gr. 0,8986 di CO₂ e gr. 0,2010 di H₂O.

II. Gr. 0,3411 di prodotto hanno dato gr. 0,9950 di CO₂ e gr. 0,2154 di H₂O.

Calcolando per 100 parti si ha:

	I	II	Medio
C	80,00	79,59	79,80
H	7,31	7,08	7,19

Questi valori concordano con il calcolato per il lapaconone stesso che è C 80,00 H 6,66, di cui la sostanza fondente a 257° è polimero. Col metodo crioscopico ed ebulliscopico ne ho determinato il peso molecolare impiegando come solvente la benzina.

Metodo crioscopico:

Concentrazione	Abbassamento	P. M.
0,42	0,06	350
1,16	0,13	446
1,77	0,20	442
2,62	0,29	451

Metodo ebulliscopico:

Concentrazione	Innalzamento	P. M.
2,51	0,135	497
4,63	0,278	444

Questi valori portano ad ammettere trattarsi di un polimero, risultante dall'unione di due molecole di lapaconone, il cui peso molecolare è 480.

Non sono riescito a scindere il polimero in due molecole di lapaconone.

II. *Azione dell'acido solforico diluito e del bromidrico concentrato sul lapaconone solido.* — Gr. 5 di lapaconone ben polverizzato ho trattato con 100^{cc} di acido solforico al 50 %. Il miscuglio venne lasciato due mesi alla temperatura ordinaria agitando di tanto in tanto. Lentamente la sostanza solida si andava colorando in verdastro, e nulla passava in soluzione. Raccolto finalmente il prodotto per filtrazione e lavato bene con acqua, ho trattato con poco alcool per asportare la parte inalterata di lapaconone; rimase insolubile in questo solvente una polvere bianca fondente a 251° cristallizzata dall'acetone si ebbe in cristallini bianchi fondenti a 257°. Il punto di fusione, la solubilità, l'aspetto dimostrano trattarsi del polimero sopra descritto. Dall'alcool di lavaggio cristallizzò lapaconone inalterato. Con acido bromidrico concentrato la reazione va nello stesso modo, però non rimane affatto sostanza inalterata.

III. *Azione del cloruro di acetile sul lapaconone.* — Gr. 2 di lapaconone ho trattato in apparecchio a ricadere con cloruro di acetile; il lapaconone si scioglie, e scaldando il liquido va diventando verdastro, mentre si ha sviluppo di acido cloridrico; dopo aver fatto ricadere per un'ora ho lasciato raffreddare, e con carbonato sodico ho decomposto l'eccesso di cloruro di acetile; il residuo biancastro insolubile in acqua ho raccolto su filtro, e trattato con alcool; questo solvente asporta un po' di materia colorante, verdastro, ed un poco di lapaconone inalterato, rimane una sostanza bianca che cristallizzata dall'acetone fonde a 257°; l'aspetto, il comportamento coi solventi, il punto di fusione mostrarono trattarsi qui pure del polimero descritto. Il rendimento è di $\frac{2}{3}$ del prodotto impiegato.

IV. *Azione dell'acido cloridrico sulla soluzione acetica bollente di lapaconone.* — Sciolti 5 gr. di lapaconone in 100^{cc} di acido acetico glaciale, nella soluzione scaldata all'ebollizione ho fatto passare una lenta corrente di acido cloridrico secco; il liquido prima giallognolo divenne bruno e si separò un abbondante precipitato cristallino bianco; cessata la separazione di questo precipitato, e dopo completo raffreddamento ho raccolto il prodotto costituito dal solito polimero fondente a 257°. Dalle acque madri acetiche ottenni un'altra piccola porzione della stessa sostanza mista a poca materia colorante bruna.

V. *Azione dell'acido iodidrico sul lapaconone.* — Ho trattato 5 gr. di lapaconone con soluzione di acido iodidrico (d. 1,7) in apparecchio a ricadere, scaldando per 5 ore. Il liquido divenne bluastro, e trattando con carbonato sodico si separò una sostanza bianca inquinata da una sostanza colorante quasi nera. Lavando con poco alcool e cristallizzando dall'acetone, ottenni il polimero fondente a 257° puro.

Ho ripetuta l'azione dell'acido iodidrico in diverse condizioni, adoperando cioè acido iodidrico in soluzione più concentrata, adoperando acido iodidrico in presenza di fosforo rosso, di fosforo bianco, ma sempre con lo stesso risultato, ottenendo cioè sempre il solo polimero inquinato più o meno di sostanza colorante verde od azzurra.

Se anzichè a ricadere si scalda il lapaconone con acido iodidrico e fosforo in tubo chiuso, la reazione va diversamente a seconda della temperatura; ad una temperatura inferiore a 180° si ottiene il solito polimero; se la temperatura invece arriva a 200-220° operando per ogni tubo chiuso con 2 gr. di lapaconone, 1 di fosforo rosso e 10^{cc} di acido iodidrico (d. 1,70) si ottiene un idrocarburo solido fondente a 128°; la reazione va diversamente e si ottengono prodotti liquidi se si diminuisce la quantità di fosforo e di acido iodidrico rispetto alla quantità di lapaconone, ma di queste reazioni parlerò in altra Memoria.

VI. *Azione del tricloruro di fosforo sul lapaconone.* — Ho sciolto 5 gr. di lapaconone in un piccolo eccesso di tricloruro di fosforo; scaldando a leggero calore ebbi uno sviluppo lento e regolare di acido cloridrico, cessato il quale ho trattato con soluzione di carbonato sodico; ottenni in questo modo una sostanza bianca, che trattata con poco alcool cede a questa piccola quantità di bicloro lapaconone fondente a 108°, e che già venne descritto nella prima comunicazione; la porzione poco solubile in alcool con acido acetico si può separare in due diverse sostanze: l'una solubile anche a freddo in questo solvente, l'altra in questo poco solubile. La porzione poco solubile è costituita dal polimero già descritto, e cristallizzata dall'acetone fonde a 257°. La porzione solubile è costituita da una nuova sostanza, che separai precipitando con acqua: il prodotto ben secco fonde a 160°, però dopo poche cristallizzazioni da miscugli di etere acetico ed alcool, o di etere ordinario ed alcool, si ha in piccoli mamelloni bianchi fondenti a 163-164°. Il nuovo prodotto è solubile molto in etere, benzina, etere acetico, acido acetico; poco in acetone ed alcool, però nell'alcool è più solubile del polimero fondente a 257°, nell'acetone meno:

I. All'analisi gr. 0,3122 di sostanza hanno dato gr. 0,9101 di CO₂ e gr. 0,1811 di H₂O.

II. Gr. 0,2844 di sostanza hanno dato gr. 0,8352 di CO₂ e gr. 0,1728 di H₂O.

Calcolando per 100 parti si ha:

	I	II	Medio
C	7950	80,09	79,79
H	6,43	6,75	6,59

Valori questi che concordano col calcolato per lo stesso lapaconone (C. 80,00 H. 6,66). Il peso molecolare ho determinato coi metodi crioscopico ed ebulliscopico, adoperando come solvente la benzina.

Metodo crioscopico:

Concentrazione	Abbassamento	P. M.
0,627	0,07	500
1,507	0,17	443
1,934	0,21	408

Metodo ebulliscopico:

Concentrazione	Innalzamento	P. M.
0,627	0,05	413
1,507	0,10	402

I valori trovati coll'analisi e nella determinazione del peso molecolare ci conducono ad ammettere che in questo caso pure si tratta di un polimero risultante dalla unione di due molecole di lapaconone.

Questo stesso prodotto si ottiene quando si fa agire sulle soluzioni fredde di lapaconone l'acido cloridrico gassoso.

VII. *Azione dell'acido cloridrico sulle soluzioni di lapaconone a bassa temperatura:* α) Soluzione in cloroformio. — Sciolti 10 gr. di lapaconone nella quantità necessaria di cloroformio, ho raffreddato il liquido in miscuglio di ghiaccio e sale a -10° . Nella soluzione fredda ho fatto passare una corrente di acido cloridrico secco sino a saturazione; il liquido divenne bluastrò. Dopo 12 ore di riposo ho scacciato l'eccesso di acido ed il solvente nel vuoto, la massa leggermente azzurra che rimane, ho trattato con poco alcool che asporta la sostanza colorante; dopo ho trattato con acido acetico concentrato a caldo, per raffreddamento cristallizza il polimero fondente a 257° , dalle acque madri con acqua ho precipitato il polimero fondente a $163-164^{\circ}$.

β) Soluzione di acido acetico glaciale. — Ho raffreddato la soluzione con corrente di acqua, per azione dell'acido cloridrico pure si ha colorazione azzurra, e si va mano mano separando una sostanza bianca che è il polimero fondente a 257° . Separato questo per filtrazione, dalle acque madri con acqua precipita l'altro polimero.

γ) Soluzione in alcool. — La soluzione in alcool del lapaconone ho raffreddato a zero, ed in questa fatta passare una corrente di acido cloridrico sino a saturazione; dopo 12 ore di riposo ho precipitato con molta

acqua il liquido divenuto giallo. Si separò una sostanza bianca che solidifica solo lentamente; raccolta questa sostanza ancora pastosa, si sciolse facilmente in poco acido acetico glaciale, però dopo breve riscaldamento il liquido divenne azzurro e si separò una sostanza bianca costituita dal polimero fondente a 257°; dopo raffreddamento ho filtrato e dalla soluzione acetica ho precipitato con acqua il polimero fondente a 163°.

Il comportamento del lapaconone con gli acidi, e la formazione di due polimeri isomeri trova riscontro nella polimerizzazione dei composti contenenti doppio legame. Il lapaconone, come mostrerò in una prossima pubblicazione, col bromo dà prodotti di sostituzione e non di addizione, però sono conosciuti fatti analoghi con altri corpi contenenti pure il doppio legame: la presenza del doppio legame viene in esso confermata dalla facilità con la quale viene ossidato a freddo dal permanganato potassico.

Zoologia medica. — *Ricerche sull'attacco di alcune Uncinariae alla parete dell'intestino.* Nota del dott. AGOSTINO RIZZO (1), presentata dal Socio TODARO.

Ho avuto occasione di studiare due specie di *Uncinaria*: l'*U. radiata* (Rudolphi) e l'*U. cernua* (Creplin) (2) sotto il punto di vista del modo col quale si fissano alla mucosa intestinale, delle alterazioni che vi producono con la loro armatura boccale e dei tessuti di cui si alimentano.

Le *Uncinariae* sono ritenute parassiti molto pericolosi per i loro ospiti ed appartengono alla famiglia degli *Strongilidi*. Di esse la specie meglio studiata è l'*Uncinaria duodenalis* (Dubini), mentre le conoscenze intorno alle due specie cui mi riferisco sono ancora molto incerte.

Per ciò che si riferisce all'*Uncinaria duodenalis* s'è data dagli autori una grande importanza ai robusti uncini chitinosi impiantati sul margine anteriore della capsula boccale come organi di adesione alla parete intestinale.

Il Davaine (3) ed il Sommer (4) infatti affermano che questo nematode sta attaccato alla parete intestinale per mezzo di denti chitinosi del margine

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto zoologico della R. Università di Catania.

(2) Queste specie sono entrambe nuove per la Sicilia, anzi l'*U. radiata* non era fino ad ora stata rinvenuta in Italia. Essa trovasi frequentemente nel duodeno dei bovini che si macellano a Catania. L'*U. cernua* è comunissima negli ovini.

(3) Davaine, *Traité des Entozoaires*, Paris 1877, pag. 119.

(4) Sommer, *Docmius in Eulenburg*, Diz. Enciclop. di med. e chir., ediz. ital., vol. IV, pag. 830.