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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 19 agosto 1900.

Chimica. — *Sulla costituzione dell'acido usnico.* Nota del Socio E. Paternò.

Nel fascicolo pubblicato in marzo degli — Annalen der Chemie —, O. Widmann (1), in seguito ad alcuni suoi studî sull'acido usnico, ha creduto di aver portato nella conoscenza della costituzione di questa sostanza tale contributo di fatti da permettergli di scriverne la formola di struttura. Or siccome tale formola non corrisponde, secondo me, a quanto si conosce sull'acido usnico, e non spiega molte delle sue trasformazioni, mi sia permesso dopo 18 anni di ritornare su questo argomento che, per la sua importanza, non ho mai perduto di vista. Ed anzi se prima di ora non mi sono curato di render noti i risultati di talune nuove esperienze e di discutere qualche critica che è stata fatta ai miei lavori, ciò deve attribuirsi da una parte al convincimento che le nuove esperienze non portavano nessun fatto decisivo sulla costituzione dell'acido usnico, e dall'altra alla considerazione che le critiche fatte ai miei lavori non solo erano spesso il risultato di esperienze troppo affrettate, ma qualche volta svelavano in chi le faceva la non esatta conoscenza dei lavori stessi. E poichè l'argomento della costituzione dell'acido usnico è veramente importante per la complessità della sostanza, e per la difficoltà di ottenere derivati, mi sia permesso, a migliore intelligenza di

(1) Liebig's, Annalen, t. 310, pag. 236 e 365.

quanto dirò in seguito, di accennare brevemente la istoria degli studî su questa sostanza.

L'acido usnico fu ottenuto nel 1843 contemporaneamente da Rochleder ed Held e da Knop (1). I primi, che ne lasciarono lo studio a Knop, si limitano a descriverlo sommariamente e gli assegnano la formola $C_{19}H_{17}O_7$. Knop ne trova il punto di fusione a 200°, ne prepara e descrive parecchi sali, e gli assegna la formola $C_{19}H_{16}O_7$.

Stenhouse (2), dopo questi chimici, fu il primo ad occuparsi nel 1848 dell'acido usnico; nel suo lavoro esamina il sale potassico, ammette la formola $C_{19}H_{16}O_7$, e afferma che per la distillazione secca forniva un omologo dell'orcina che fu detto β-orcina.

Dopo alcuni anni, cioè nel 1861, Hesse (3) cominciò a studiare anch'esso l'acido usnico. In una prima memoria credette ne esistessero due isomeri, che distinse con α e β, e che differivano soltanto nel punto di fusione (203° per l'uno, 175° per l'altro). Propone per l'acido usnico la formola $C_{18}H_{18}O_7$ e ne esamina specialmente il sale potassico. Hesse in questa Memoria considera l'acido usnico come anidride dell'acido everninico, senza che del resto avesse fatto alcuna esperienza per provare questo asserto.

Pochi anni dopo, nel 1866 (4) lo stesso Hesse descrisse un nuovo acido che chiamò acido carbonusnico, fusibile a 195°,4 al quale attribuisce la formola $C_{19}H_{16}O_8$; ed avendo osservato che esso, bollito con barite, forniva carbonato, suppose che con l'acido usnico avesse la relazione espressa dalla equazione seguente:

$$C_{19}H_{16}O_8 + H_2O = CO_2 + C_{18}H_{18}O_7.$$

Nel 1870 Stenhouse (5) ritornò sullo studio dell'acido usnico. Accetta la formola $C_{18}H_{18}O_7$ proposta da Hesse, ne descrive il sale sodico, e dice che la β-orcina è derivato non dell'acido usnico fusibile a 203°, ma del β usnico di Hesse fusibile a 175°.

Dieci anni dopo H. Salkowski (6) avendo avuto notizia che, al Congresso degli scenziati italiani tenutosi a Palermo nel 1875, avevo annunziato un mio lavoro sull'acido usnico, si affrettò a render noti i risultati incompleti di un suo lavoro. Indica a 193-195° il punto di fusione del suo acido, ne esamina parecchi sali e trova che l'acido usnico forma sali basici. Fondendolo con la potassa ottiene un acido fusibile a 176°, che per lo scaldamento forniva un fenolo (?). All'acido assegna la formola $C_9H_{10}O_4$ di un isomero dell'acido

(1) Rochleder ed Held, Annalen, t. 48, pag. 1; Knop, ib., t. 49, pag. 103.
(2) Annalen, t. 68, pag. 55.
(3) Ibidem, t. 117, pag. 297.
(4) Ibidem, t. 137, pag. 241.
(5) Ibidem, t. 155, pag. 50.
(6) Berichte, 1875.

evernico, ed al suo prodotto di distillazione secca quella $C_8H_8(OH)_2$ di un isomero della β-orcina.

Contemporaneamente io pubblicavo nella Gazzetta chimica (1) la mia prima Memoria sull'acido usnico. Ne stabilivo la formola $C_{18}H_{16}O_7$ diversa da tutte quelle finora ammesse. Trattandolo con alcool in tubi chiusi ottenevo un bel prodotto di trasformazione che chiamavo acido decarbousnico, assegnandogli la formola $C_{15}H_{16}O_5$. Provavo inoltre che per l'azione della potassa in determinate condizioni si otteneva un acido fusibile a 195° al quale assegnavo la formola $C_{12}H_{12}O_5$, e che chiamai acido pirousnico. Interpretai la formazione di quest'acido con l'equazione:

$$C_{18}H_{16}O_7 + 3H_2O = CO_2 + C_3H_6O + C_2H_4O_2 + C_{12}H_{12}O_5$$

mostrando l'analogia con la decomposizione dell'acido deidracetico con la potassa. La formazione dell'acetone constatai nettamente.

Il Salkowski, che ebbe meco una lunga corrispondenza privata, nell'Jahresberichte del 1875, pag. 610, dando conto del mio e del suo lavoro, spiega la differenza dei risultati ammettendo che io avevo avuto per le mani il vero acido usnico, mentre egli aveva lavorato sull'acido carbonusnico di Hesse.

L'Hesse nel 1877 (2) si affrettò a confermare questa supposizione del Salkowski riprendendo in esame l'acido carbonusnico e confermandone la formola $C_{19}H_{18}O_8$ con lo studio del sale potassico.

Se non che a me fu facile (3) provare che il sale potassico descritto dall'Hesse si otteneva dall'acido usnico sul quale lavoravo, e che l'acido di Salkowski dava come il mio l'acido decarbousnico, ed era cristallograficamente identico (Strüver). Da allora in poi nessun chimico ha più insistito sulla esistenza dell'acido carbonusnico, e sulla sua diversità dall'usnico, ed anzi Stenhouse e Groves (1880) (4) provarono che la β-orcina non era dovuta nè all'α usnico, nè al β usnico, ma ad un nuovo acido $C_{19}H_{20}O_7$ che chiamarono barbatinico.

È degno di nota però che l'Hesse nella sua nota del 1877 continua ad ammettere per l'acido usnico la formola $C_{18}H_{18}O_7$, e che Stenhouse e Groves, nel 1881 (5), avendo ottenuto per azione dell'acido solforico sull'acido usnico, un derivato che chiamarono acido usnolico ed al quale attribuirono la formola $C_{27}H_{24}O_{10}$, credettero che l'acido usnico potesse essere un'anidride di tale composto della formola $C_{54}H_{48}O_{21}$.

(1) Gazz. chim., t. VI, pag. 113.
(2) Berichte, t. X, pag. 1324.
(3) Gazz. chim., t. VIII, pag. 275.
(4) Annalen, t. CCII, pag. 285.
(5) Journal of the ch. Soc., t. 39, pag. 234.

Intanto andavo raccogliendo nuovo materiale sperimentale e nel 1882 pubblicavo (1) la mia ultima memoria sull'acido usnico, i cui risultati possono così riassumersi:

1) L'acido usnico scaldato con alcool dà *decarbousneina* (primitivo acido decarbousnico) per la seguente equazione:

$$C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_{17}H_{18}O_6.$$

2) La decarbousneina per l'azione della potassa fornisce *acido decarbousnico* (nuovo):

$$C_{17}H_{18}O_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{15}H_{16}O_5.$$

3) L'acido usnico per l'azione limitata della potassa fornisce acido pirousnetico $C_{14}H_{14}O_6$.

4) L'acido pirousnetico per la distillazione secca perde CO_2 e dà usnetolo $C_{18}H_{14}O_4$.

5) L'acido usnico per l'azione più spinta della potassa fornisce acido pirousnico $C_{12}H_{12}O_5$.

6) L'acido pirousnico per distillazione secca dà usneolo $C_{11}H_{12}O_3$.

7) L'acido usnico è un lattone.

8) L'acido usnolico di Stenhouse e Groves non ha la composizione elementare da questi chimici attribuitagli.

Provai inoltre che gli acidi decarbousnico, pirousnetico, pirousnico davano prodotti biacetilici, e che un derivato biacetilico forniva pure il pirousneolo.

Dopo questa mia pubblicazione per parecchi anni nessun chimico si occupò più dell'acido usnico. Ma nel 1894 Hesse (2) da un lato, e Zopf (3) dall'altro ritornarono su questo argomento, e più recentemente, come ho detto in principio, anche il Widmann.

In quanto al lavoro di Zopf, fatto principalmente dal punto di vista botanico, noterò soltanto che all'acido usnico assegna il punto di fusione 199-201°, e che si avvale spesso come mezzo di riconoscimento di questa sostanza della sua trasformazione in decarbousneina.

L'Hesse questa volta adotta per l'acido usnico la mia formola $C_{18}H_{16}O_7$, ne stabilisce il punto di fusione a 195-96°, crede che l'acido usnico scaldato con anidride acetica dia un anidride $C_{36}H_{30}O_{13}$ fus. a 189°. Ne studia taluni sali, prepara la decarbousneina da me ottenuta e ne descrive un derivato acetilico fusibile a 112°, ne prepara un idrazone al quale assegna

(1) Gazz. chim., t. XII, pag. 231.
(2) Annalen, t. 284, pag. 157.
(3) Annalen, t. 284, pag. 107; t. 288, pag. 18; t. 295, pag. 222.

una formola impossibile e non riesce ad ottenere l'acido pirousnico da me descritto. Annunzia l'ipotesi che l'acido usnolico sia un isomero dell'acido usnico. Insiste sulla esistenza dell'acido carbonusnico.

Più recentemente nel 1898 Hesse (1) in un altro lavoro riconosce finalmente che l'acido β usnico non esiste, ma che era un miscuglio di acido usnico e di atranorina.

Viene finalmente il lavoro di Widmann. Questo lavoro ha una parte veramente importante, perchè l'A. trova che dai diversi licheni possono ottenersi tre diversi acidi usnici, due attivi destro e levogiro fus. a 203°, l'altro racemico fus. a 191-192°. Prepara poi le ossime, gl' idrazoni e l'anilide. Ma nessun composto ottiene che dia nuova luce sulla costituzione dell'acido usnico, dappoichè la presenza dell'ossigeno chetonico era già stata provata da me con la formazione dell'anilide e con la produzione dell'acetone nella scissione dell'acido usnico.

Da quanto ho esposto risulta evidente che nessuno dei chimici che hanno lavorato sull'acido usnico, prima e dopo di me, sia riuscito ad ottenerne un solo prodotto di scissione definito. Stenhouse aveva creduto di ottenere la β-orcina, ma egli stesso ha dovuto corregere il fatto; Salkowsky aveva creduto di ottenere un acido $C_9H_{10}O_4$, e ciò è stato tutt'altro che confermato. Lo stesso acido usnolico ottenuto da Stenhouse non ha con l'acido usnico la relazione che questi ha supposto, e l'acido usnonico del Widmann è un prodotto più complesso, sulla cui natura ogni giudizio è prematuro. Anzi a cominciare dai fatti più semplici che cioè l'acido usnico può perdere acido carbonico, acido acetico, acetone e venendo alle trasformazioni graduali di esso in decarbousneina, acido decarbousnico, acido pirousnetico e acido pirousnico, usnetolo e usneolo, tutto per questa parte è frutto dei miei studî. La stessa formola dell'acido usnico, ora da tutti ammessa, fu stabilita da me.

Ed ora veniamo agli appunti che l'Hesse ha fatto ai miei lavori.

L'Hesse nella sua memoria del 1894 afferma che per l'azione dell'alcool sull'acido usnico io avevo ottenuto due sostanze, mentre egli è riuscito ad ottenerne una sola, la decarbousneina, intorno alla quale conferma tutte le mie osservazioni. L'asserzione dell'Hesse non è vera; io ho sempre descritto come prodotto di questa reazione una sola sostanza, e non so comprendere ove egli abbia potuto leggere il contrario. Una sola cosa è possibile, che cioè egli abbia fatto una strana confusione fra la decarbousneina e l'acido decarbousnico, prodotto dell'azione della potassa su quella. Ma certo se l'Hesse non legge attentamente quello che è scritto, non è mia la colpa.

Un'altra osservazione, apparentemente assai più grave, mi fa l'Hesse. Egli, avendo ripetuto lo studio dell'azione della potassa su l'acido usnico

(1) Journal f. prack. Chemie, t. 57, pag. 232.

dice di non essere riuscito ad ottenere gli acidi pirousnetico e pirousnico da me descritti, e crede di cogliermi in contraddizione supponendo che io prepari l'acido pirousnico, sostanza ossidabilissima, in una corrente di *ossigeno*. Quando lessi la prima volta questa critica, credetti che nella mia pubblicazione fosse sfuggito un errore di stampa e che stesse scritto *ossigeno* invece d'*idrogeno*. Non per questo giudicai l'osservazione dell'Hesse degna di risposta, perchè sembravami che ove l'errore di stampa fosse avvenuto, a nessun chimico era lecito non riconoscerlo, tanto sarebbe stato evidente e grossolano. Ma giudichi ognuno quale fu la mia meraviglia quando rileggendo le mie note e consultando gli estratti nelle varie lingue, trovai che l'errore di stampa non esisteva. È facile comprendere perchè egli non abbia ottenuto composti ossidabilissimi, operando in corrente di ossigeno, invece di escludere l'aria come ho fatto io.

Finalmente l'Hesse a proposito dell'acido usnolico di Stenhouse e Groves, si compiace di affermare che io gli abbia assegnato la formola $C_{36} H_{14} O_{10}$. Anche questo è frutto della sua immaginazione, perchè io non ho mai dato alcuna formola per l'acido usnolico e solo ho scritto che numerose analisi non confermavano quella di Stenhouse e Groves. Ponendo termine a questo breve esame delle critiche che mi ha fatto l'Hesse, non posso a meno di osservare che è assai strano il fatto di creare errori, attribuirli agli altri, e poi confutarli.

Venendo ora al lavoro del Widmann debbo riconoscere che fu grave mia colpa di non essermi accorto che l'acido usnico era dotato di potere rotatorio. Ma spero tra non guari dirne la ragione.

In quanto al Widmann veri appunti ai miei lavori non fa, e l'affermazione che non sia riuscito ad ottenere l'acido pirousnico è evidentemente fatta in fede delle esperienze di Hesse. E però del lavoro del Widmann mi occuperò quando tratterò della costituzione dell'acido usnico e dei suoi derivati. Ma prima mi sia permesso di accennare ai risultati di talune esperienze, in parte fatte già molti anni addietro, in parte nello scorso anno. Li pubblico ora quantunque non sapendo a quale isomero ottico corrispondano i derivati da me ottenuti, taluni perdono molto del loro valore; ma serva ciò a mostrare che non ho mai lasciato lo studio dell'acido usnico.

Derivato benzoilico dell'acido usnico. Widmann a pag. 250 del suo lavoro dice di non essere riuscito ad ottenere un derivato benzoilico dell'acido usnico. Io ho invece preparato questo composto da alcuni anni.

Si scioglie l'acido usnico in una soluzione d'idrato potassico diluita, e vi si aggiunge un eccesso di cloruro di benzoile, riscaldando leggermente: la soluzione si colora in bruno, e si separa una sostanza oleosa pesante. Questo olio lavato ripetutamente con soluzione di carbonato sodico, si rapprende in una massa bruna, che si purifica per cristallizzazioni dall'alcool bollente,

o meglio dall'etere acetico o dalla benzina. Si presenta in bei cristalli duri, di color giallo arancio, dotati di lucentezza vitrea. Il suo punto di fusione è situato a 218-220°, però si ottengono sempre delle porzioni fusibili a più bassa temperatura.

All'analisi ha dato:

Carbonio	67,19
Idrogeno	4,59

In quanto alla formola di questo composto, premetto che la teoria per derivato monobenzoilico $C_{18} H_{15} O_7 . C_7 H_5 O$ richiede:

Carbonio	66,96
Idrogeno	4,46

e per la formola $C_{18} H_{17} O_8 . C_7 H_5 O$:

Carbonio	64,37
Idrogeno	4,72

Però se si ammette che sia un derivato bibenzoilico $C_{18} H_{16} O_8 . \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_5 O \end{matrix}$ allora la teoria è:

Carbonio	67,36
Idrogeno	4,56

Ho determinato il peso molecolare di questo derivato benzoilico ed ho ottenuto i seguenti risultati:

In soluzione nella benzina

Concentrazione	Abbassamento termometrico	P. M. (K=50)
2,247	0°,28	401,2
3,665	0 ,35	411,4
5,642	0 ,66	427,4

In soluzione acetica

1,416	0 ,17	324,62
2,386	0 ,13	405,0

In soluzione nel fenol

1,026	0,23	312
3,231	0,70	323
6,092	1,45	225 (?)

Il peso molecolare calcolato è:

per la formola $C_{18}H_{16}O_8$ $\left\{\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right.$ = 570

per la formola $C_{18}H_{15}O_7$. C_7H_5O = 448

Il dott. Millosevich ha avuto la cortesia di studiare cristallograficamente questo composto e mi comunica quanto segue:

Cristalli ottenuti dall'etere acetico: gialli trasparenti e generalmente prismetti a sezione quasi esagona regolare non terminati: taluni più grandi terminati presentano la combinazione come nella figura.

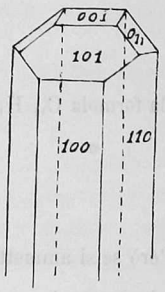
Sistema monoclino.

$\beta = 56° 25\frac{1}{2}'$

$a:b:c = 1{,}9458:1:0{,}9340.$

Forme osservate.

(100) (001)
(101) (vedi figura)
(011)
(110)



Il prisma (110) con il pinecoide (100) sempre sviluppatissimo, costituiscono un pseudo prisma esagono con angoli vicini a 60°.

Angolo 100 : 110 = 58° 20′.

Delle faccie terminali sviluppatissimo sempre l'encidoma (101) le altre ridotte, striate e con scarso ed incerto riflesso. Misure in genere poco esatte per il cattivo riflesso di tutte le faccie.

Angoli	misurati	calcolati
100 : 110	58°,20′	—
000 : 011	37, 53 ½′	—
100 : 001	56, 25 ½′	—
100 : 101	39, 6′	38°,53′
101 : 110	66, 0′	65, 53′
011 : 101	41, 1′	41, 8′

Riguardo a proprietà ottiche si osserva che:

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010) dalla faccia (100) si osserva uscire uno degli assi ottici dispersione energica $\varrho L\upsilon$:
dicroismo debole colla tinta gialla e giallo verdastro un po'più pallido sulla faccia (100).

Ossima. L'ossima fu preparata aggiungendo alla soluzione alcoolica dell'usnato potassico un eccesso di cloridrato d'idrossilammina e scaldando a ricadere, oppure aggiungendo alla soluzione alcoolica di acido usnico il cloridrato d'idrossilammina, e poscia la quantità calcolata di carbonato sodico e riscaldando. Si purifica cristallizzandola dall'alcool bollente o dall'acido acetico.

All'analisi ha dato:

Carbonio	63,22
Idrogeno	4,81
Azoto	3,76

Risultati che conducono alla formola $C_{18} H_{15} NO_6$ per la quale si calcola:

Carbonio	63,34
Idrogeno	4,39
Azoto	4,10

In quanto al punto di fusione debbo dire che ordinariamente si ottiene un prodotto fusibile dai 215 ai 220°, ma ho ottenuto anche qualche campione fusibile a 226-228°.

Secondo me, adunque, in questo caso la reazione avviene fra una molecola di ac. usnico (lattone) ed una d'idrossilammina con eliminazione di 2 molecole d'acqua.

Di questa ossima fu determinato il peso molecolare in soluzione nel fenol, e si ebbe:

Concentrazione	abbass. termometrico	PM
0,7062	0°,26	190
1,2450	0, 45	193
2,6082	0, 93	196
4,0377	1, 39	153

Il p. m. calcolato è 341.

Fenilidrazone. Ho preparato questo composto sciogliendo l'acido usnico in acido acetico, aggiungendo la quantità equimolecolare di fenilidrazina, scaldando per un paio d'ore a ricadere, precipitando con acqua e purificando per cristallizzazione dall'alcool, dall'acido acetico, o dall'etere acetico.

Anche per questo fenilidrazone mi è riuscito difficile ottenere prodotti a punto di fusione perfettamente costante. Ordinariamente il prodotto si fonde a 194-195°, ma cristallizzandolo e ricristallizzandolo si ottengono frazioni a punto di fusione più basso (verso 170°) ed anche a temperatura più alta.

All' analisi ha dato i seguenti risultati:

Carbonio	68,92	68,32	68,72	68,60	68,25	68,37	68,71	68,72
Idrogeno	4,56	4,75	5,00	4,96	4,97	4,87	5,03	4,90
Azoto	6,80	6,55	6,59	6,59	6,55			

La teoria per l' idrazone dell' acido usnico $C_{18} H_{16} O_6 = N. NH. C_6 H_5 = C_{24} H_{22} N_2 O_6$ richiede:

Carbonio	66,35
Idrogeno	5,06
Azoto	6,45

mentre quella di una anidride $C_{24} H_{20} N_2 O_5$ richiede:

Carbonio	69,2
Idrogeno	4,8
Azoto	6,7

Ho determinato col metodo crioscopico, in peso molecolare di questo composto, ed ho ottenuto:

a) In soluzione acetica

Sostanza °/₀	Abbass.	Abb. molecolare per $C_{24} H_{20} N_2 O_5$
0,561	0,045	33,28
1,039	0,12	47,84

b) in sostanza benzolica

2,584	0,39	62,40
4,540	0,51	46,59

risultati che non permettono di venire a conseguenze decisive.

In ogni modo tanto l' ossima quanto l' idrazone si producono dall'acido usnico con eliminazione di due molecole d' acqua.

Dal fenilidrazone dell' acido usnico per lo scaldamento con anidride acetica ed acetato sodico sembra sia possibile ottenere un acetilderivato.

Per quanto concerne l' ossima e l' idrazone dell' acido usnico, dirò che per l' ossima il Widmann dice che la destro e la levo sono fusibili a 100-145° ed assai instabili, tanto che non potè analizzarle, la racemica si fonde a 243-244°. L'ossima poi dell'acido d. usnico dà un'anidride fusibile a 230°. Afferma inoltre che quest' ultima scaldata con acido acetico ed acido solforico viene saponificata rigenerando acido usnico. Io invece non sono mai riuscito a riottenere dall' ossima l'acido usnico, e sono invece del parere che si formi un nucleo chiuso.

Per quello che concerne l' idrazone, è chiaro che il metodo di preparazione dell' Hesse non dà alcuna garanzia, perchè l' acido usnico a 120° in

presenza di una sostanza basica deve alterarsi; il composto da Hesse ottenuto è probabilmente l'idrazone di un derivato dell'acido usnico.

Secondo Widman il destro fonde a 233° e l'inattivo a 267°; il mio fusibile a 195° dovrebbe essere quindi un miscuglio. Però anche la composizione del mio è diversa, ond'io credo che su questi derivati non sia ancora detta l'ultima parola, non potendo accettare senza altro controllo quelli del Widmann, e non conoscendo ancora da quale isomero ottico provengano i miei.

Decarbousneina. Scaldando a ricadere la decarbousneina con acetato sodico ed un eccesso di anidride acetica per circa 20 minuti, l'acqua precipita dopo il raffreddamento una sostanza vischiosa bruna, che estratta con etere e svaporato il solvente cristallizza in parte dopo alcuni giorni: spremendo fortemente fra carta e cristallizzando dalla benzina, si ottiene finalmente una sostanza bianca in piccoli prismi allungati, fusibile a 130°.

Questa sostanza alla forma dei cristalli, esaminati al microscopio, ed al punto di fusione corrisponde al derivato biacetilico dell'acido decarbousnico, da me descritto nel 1882. Questo fatto è importante, perchè prova alla evidenza che nella molecola dell'acido usnico è contenuto un *acetile*. Tanto Hesse quanto Widmann hanno preparato un derivato acetilico della decarbousneina, ma ne trovano il punto di fusione a 112°.

Ho anche determinato il peso molecolare, col metodo crioscopico, della decarbousneina; ma per la sua piccola solubilità mi è stato impossibile ottenere determinazione nella benzina e nel bromuro di etilene, nei quali gli acidi hanno un comportamento speciale. Adoperando il fenol come solvente, ho ottenuto

Concentrazione	abbass. termometrico	PM
1,4665	0°,52	197
3,1552	1, 00	220
5,9524	1, 82	229

Il p. m. calcolato è 312.

Acido usnolico. Quest'acido ottenuto da Stenhouse e Groves per l'azione a caldo dell'acido solforico sull'acido usnico si forma pure, operando nelle stesse condizioni, dalla decarbousneina. Anche questo fatto è importante perchè mostra erronea la supposizione di Stenhouse e Groves sulle sue relazioni coll'acido usnico, e la ipotesi di Hesse che sia un isomero dell'acido usnico.

Ed ora veniamo finalmente alla costituzione dell'acido usnico, e prima di ogni altro discutiamo alcuni punti di partenza,

Basicità dell'acido usnico. Tutti i chimici che hanno lavorato su quest'acido hanno ammesso che esso sia monobasico; il Salkowsky avendo ottenuto dei sali basici, ha fatto supporre che sia un ossiacido; io ho invece

ammesso che l'acido usnico sia un lattone. A prima vista il dubbio sembra facile a risolversi, perchè con la ipotesi che l'acido usnico sia monobasico ai suoi sali spetta la formola $C_{18} H_{15} MO_7$ e con la mia l'altra $C_{18} H_{17} MO_6$. Nella mia Nota sulla identità degli acidi usnico e carbonusnico ho mostrato che oltre la composizione del sale potassico, anche le vecchie analisi dei sali di sodio fatte da Stenhouse e del sale di rame fatte da Knop si accordavano assai bene con la mia formola. La composizione del derivato benzoilico non aggiunge luce all'argomento, e solo esclude che possa trattarsi di un composto $C_{18} H_{17} O_8 . C_7 H_5 O$, mentre corrisponde bene tanto alla formola $C_{18} H_{15} O_7 . C_7 H_5 O$ quanto a quella $C_{18} H_{16} O_8 (C_7 H_5 O)_2$. Nè per quanti tentativi abbia fatto, mi è stato possibile di risolvere se nel mio composto siano contenuti due o un solo residuo benzoilico. La controversia resta perciò aperta. Oltre alla composizione dei sali, ed al comportamento generale, un fatto viene in appoggio alla mia ipotesi che l'acido usnico sia un lattone. Nel 1889 io e Nasini per abbassamento molecolare dell'acido usnico nella benzina abbiamo ottenuto 59,65. Ora, quantunque si tratti di una sola esperienza ed in soluzione diluita (0,75 %) se si tien conto che acidi quali il salicilico, il metanitrobenzoico in soluzioni anche più diluite [1] dànno un abbassamento molecolare metà del normale, deve concludersene, come feci in altra occasione e con ragione per l'acido deidracetico [2], che nell'acido usnico non esiste il carbossile libero.

Basicità della decarbousneina. Nella prima memoria del 1876 chiamai questa sostanza col nome di acido decarbousnico, nome che sembra preferire il Widmann, e riconobbi tanto allora quanto nell'altra memoria pubblicata nel 1882 (v. Gazz. Chim., XII, pag. 236) che era dotato di proprietà acide; ma il suo forte potere riduttore, e la facilità con la quale le sue soluzioni alcaline assorbono l'ossigeno mi fecero supporre ch'essa non contenesse carbossile. Il Widmann crede ora di aver provato che sia un acido bibasico. Se riflettiamo che la decarbousneina per l'azione della potassa si trasforma, perdendo un acetile, in acido decarbousnico, e che questo dà un derivato biacetilico, mentre la decarbousneina dà soltanto un derivato monoacetilico, se notiamo che il derivato monoacetilico dell'acido decarbousnico non è identico alla decarbousneina, se rammentiamo che dalla decarbousneina non è stato possibile ottenere dei sali, credo che difficilmente possa accogliersi l'ipotesi del Widmann che si tratti di un vero acido con un carbossile. Nè il fatto della titolazione, usando la fenolftaleina come indicatore, può prendersi come risolutivo.

Non ho bisogno di ricorrere ad esempî, trattandosi di cosa assai ovvia, per provare che le proprietà acide non sono necessariamente congiunte alla

(1) Gazzetta Chimica, XIX, pag. 205.
(2) Paternò, ib., pag. 659.

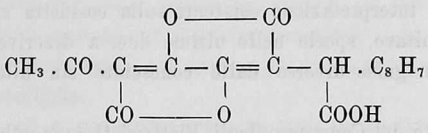
presenza del carbossile o dell'ossidrile; basta citare l'acido deidracetico, che presenta qualche analogia con l'acido usnico, come ho rilevato altrove, gli ossimetilenchetoni, il chetossindene che dànno sali più stabili di quelli che dà la decarbousneina per convincersi che quella del Widmann non è che una semplice supposizione. Ed anzi io conservo qualche dubbio che lo stesso acido decarbousnico contenga il carbossile. Questo acido dà col percloruro di ferro una colorazione intensa color indaco come dànno i formildietilchetoni ed i corpi analoghi ed altri corpi contenenti il gruppo $-C=CH.OH$; gruppo

con caratteri acidi.

In ogni modo, ed è ciò quello che mi preme di affermare, le esperienze di Widmann nulla risolvono per questa parte.

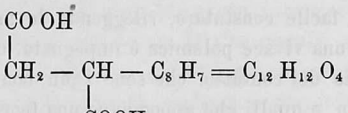
Ma checchè ne sia di tutte queste osservazioni la formola di Widmann non è attendibile per molte ragioni.

Una formola così costituita:

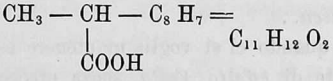


rappresenta un bilattone di un acido tribasico, e se perdendo un CO_2 può dare un vero ossiacido, questo dovrebbe avere ben altri caratteri della decarbousneina. E poi essendo provato che la decarbusneina contiene un acetile, non si vede il modo come potrebbe essere legato.

Per l'azione della potassa poi, un composto così costituito dovrebbe fornire molto più probabilmente o un acido bibasico



o un acido monobasico



mentre si forma l'acido pirousnico $C_{12}H_{12}O_5$ monobasico, e contenente a quanto sembra due ossidrili fenolici.

La stessa produzione dell'acetone è difficile a spiegarsi con la formola del Widmann senza una profonda alterazione dell'edifizio molecolare.

E pel momento non credo di dovermi ulteriormente estendere, perchè in base ai fatti che ho sopra esposto, è facile per chiunque convincersi che la formola proposta dal Widmann per l'acido usnico non rappresenta neanche con una lontana approssimazione la costituzione dell'acido usnico. Basta del

resto al Widmann il merito di avere scoperto che l'acido usnico è dotato di potere rotatorio, perchè il suo contributo nella conoscenza di questa sostanza sia considerato come uno dei più notevoli.

In quanto alla costituzione dell'acido usnico, il problema può appena dirsi enunciato, ed io vedo con piacere entrare altri chimici in questo campo, perchè sarà così più facile venire ad una soluzione.

Fisica — *Sull'effetto Volta, e su di un nuovo metodo per misurarlo.* Nota di QUIRINO MAJORANA, presentata dal Socio BLASERNA.

1. Tre mie Note pubblicate in questi Rendiconti, sul principio dell'anno passato, tendevano ad illustrare sperimentalmente il fenomeno fondamentale scoperto da Volta.

In esse, io non ebbi di mira il voler definire, in un determinato senso, le controversie di interpretazione esistenti sulla cosidetta *elettricità di contatto*; ma mi limitavo, specie nelle ultime due, a descrivere alcune nuove esperienze, che, in guise diverse dalle conosciute sin allora, dimostravano l'*effetto Volta*.

In una seduta del Congresso degli Elettricisti (settembre 1899) a Como prima, e poi in articoli comparsi anche recentemente, su periodici scientifici esteri, si volle da taluni attribuire alle mie esperienze, un significato che mai io ad esse avevo dato. Si volle cioè affermare che io, con esse, avevo preteso fornire nuovi argomenti atti ad appoggiare, più di quelli già conosciuti, la teoria del contatto enunciata da Volta. Come già ebbi a dichiarare nelle sedute del Congresso di Como, ripeto qui che tale non fu la mia intenzione; e ciò sarebbe facile constatare, rileggendo le mie tre Note.

È però certo che una vivace polemica è impegnata, da qualche tempo, tra i sostenitori della teoria del contatto, che sono i più, con a capo il nome autorevole di Lord Kelvin, e quelli che appoggiano una teoria immaginata sin dal 1884 dal prof. Lodge, che potrebbesi definire non teoria chimica, ma *teoria della tendenza chimica*.

Talchè è bene, quando ci si voglia mantenere estranei a tale polemica, parlare semplicemente di *effetto Volta*, senza preoccuparsi della sua origine intima.

In seguito a considerazioni fatte nella prima delle tre Note citate, a me pare si possa ritenere come indubitato, che l'*effetto Volta* sia dovuto (come causa immediata) ad un potenziale che è variabile da corpo a corpo e caratteristico per ognuno di essi, quando le condizioni superficiali di questi, sieno ben definite.

Prescindendo dalle azioni termoelettriche, questo *potenziale naturale* dei corpi, non può essere cambiato che quando intervengano fenomeni di indole