

calorifico intensissimo. Una volta prevenuto di quest'azione, io ho potuto costatarla con un termometro ed ottenere una elevazione di 8 gradi in 20 grammi di acqua in ventiquattro minuti. Le soluzioni saline, e l'acqua resa conduttrice, non provano questa azione.

IV. Quando s'immergono in un sale di ferro le armature di una elettro-calamita energica, si vede aumentare la ricchezza della soluzione a contatto dei poli, il sale di ferro è attratto, l'acqua è respinta, e come questa azione è progressiva ed aumenta col tempo, essa giunge sempre ad essere visibile, anche con delle soluzioni deboli e delle calamite poco energiche. Una volta concentrata ai poli la soluzione si cristallizza.

V. Se si pone in una soluzione cristallina satura un cristallo di già formato del medesimo sale, si sa che esso continua ad accrescersi per la successiva addizione di nuovi strati; e in questo caso si vede nettissimamente l'indice della soluzione aumentare andando dal seno del liquido verso la superficie cristallina, come se le molecole del sale vi fossero attratte da una forza particolare. Ma ad una piccolissima distanza dal cristallo, si riscontra un effetto inverso, cioè si vede che l'indice della soluzione decresce rapidamente fino al contatto, sia che ciò avvenga perchè la concentrazione s'indebolisca in tutta l'estensione del sottile strato che bagna la superficie del cristallo, sia perchè il calore sviluppato al momento della cristallizzazione, produca una tale diminuzione. Farà d'uopo vedere se questo effetto non è variabile in intensità, secondo la direzione della superficie per rapporto agli assi cristallografici.



SULLA TRASFORMAZIONE DI ALCUNI ACIDI NELLE ALDEIDI CORRISPONDENTI.

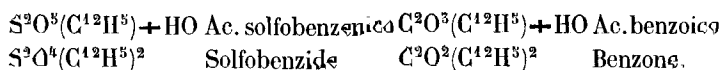
R. PIRIA.

Circa venti anni fa Mitscherlich fece l'importante scoperta che l'acido benzoico riscaldato in contatto della calce in eccesso, si scinde nettamente in acido carbonico che resta unito alla calce, ed in benzene che distilla. D'altra parte l'acido carbonico ed il benzene racchiudono esattamente gli elementi dell'acido benzoico. Mitscherlich cercò inoltre di render probabile che in tale esperienza l'acido

carbonico ed il benzene non hanno origine da un'azione distruttiva operata dal calore, ma preesistono nell'acido benzoico, sicchè la calce non fa altro che separarli; difatti tale decomposizione ha luogo con grande regolarità, i prodotti sono scevri di sostanze accessorie, e se ne ottengono delle quantità così grandi, che differiscono pochissimo da quelle indicate dalla teoria.

Per dimostrare l'esattezza di tale ipotesi conveniva per altro poter combinare l'acido carbonico col benzene, ed ottenere l'acido benzoico per via sintetica; ma al tempo in cui Mitscherlich pubblicò il suo lavoro, una tale esperienza non era menomamente tentabile, ed anche oggi giorno offrirebbe pochissima probabilità di riuscita. Dall'una parte la grande stabilità che il benzene ha di comune cogli altri carburi d'idrogeno, dall'altra la debole affinità dell'acido carbonico sono condizioni sfavorevolissime perchè questi due corpi possano reagire chimicamente l'uno sull'altro. Mitscherlich non potendo addurre una pruova diretta in favore della sua teorica, cercò nondimeno di avvalorarla coll'analogia, dimostrando che il benzene può combinarsi, o piuttosto, come si direbbe nel linguaggio attuale, accoppiarsi con altri acidi, come p. e. coll'acido nitrico e coll'acido solforico. Col primo difatti ottenne la nitrobenzide, col secondo l'acido solfobenzenico, e la solfobenzide.

Paragonando la composizione dell'acido solfobenzenico con quella dell'acido benzoico, e la composizione della solfobenzide con quella del benzene, si scorge una relazione importante, la quale emerge distintamente dal confronto delle formule rispettive di tali composti:



Questa relazione si può enunciare dicendo, che allorchando si fa agire l'acido solforico sul benzene $= \text{C}^{12}\text{H}^6$, una o due molecole di quest'ultimo, reagendo sopra una molecola di acido solforico $= \text{S}^2\text{O}^6$, perdono ciascuna un equivalente d'idrogeno, il quale combinato all'ossigeno dell'acido forma acqua, mentre il residuo C^{12}H^5 (fenile di Gerhardt) va a prendere il posto dell'ossigeno eliminato. Se ora si ammette che una reazione del tutto

analoga alla precedente possa stabilirsi tra il benzene e l'acido carbonico C^2O^2 , o in altri termini, che quest'ultimo possa far le veci dell'acido solforico rispetto al benzene, i prodotti corrispondenti all'acido solfobenzenico ed alla solfobenzide sarebbero precisamente l'acido benzoico ed il benzene. Questo ravvicinamento presta un valido appoggio alla teorica di Mitscherlich, e tutta la parte ipotetica del ragionamento si riduce ad ammettere che l'acido carbonico possa formare delle combinazioni analoghe a quelle dell'acido solforico. D'altra parte non deve sorprendere che non siasi ancora riuscito ad ottenere le prime, quando si riflette che gli accoppiamenti artificiali si producono ordinariamente cogli acidi dotati di affinità molto energiche, e che quando invece trattasi di accoppiare acidi debolissimi, quale p. e. l'acido carbonico, il chimico non arrivi ad imitare le operazioni della natura.

Se si ammette la teorica di Mitscherlich per l'acido benzoico ed il benzene, sarà facile rannodare allo stesso principio quella degli altri composti benzoici, come l'idruro di benzoile ed i suoi derivati per sostituzione, la benzamide ecc. Avremo difatti:



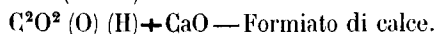
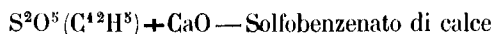
L'essenza sarebbe nel senso di questa teorica un composto, nel quale due molecole di ossigeno appartenenti all'acido carbonico sono state sostituite, una da $C^{12}H^5$ residuo di $C^{12}H^6$, l'altra da H residuo di H^2 . Nella benzamide il posto delle due molecole di ossigeno sarebbe occupato dai residui $C^{12}H^5$ e NH^2 .

Ora si conoscono moltissime altre serie in cui si notano fra i diversi termini gli stessi rapporti di composizione che fra i termini della serie benzoica, e che per conseguenza si possono formulare secondo lo stesso principio. Così prendendo per punto di partenza i diversi idrocarburi omologhi dell'acetene C^2H^2 , il cui primo termine sarebbe H^2 , ed ammettendo che ciascuno di essi faccia nella serie a cui appartiene lo stesso ufficio che fa il benzene nella serie benzoica, la costituzione atomica de' corpi inscritti in ciascuna serie sarà rappresentata dalle seguenti formule razionali:

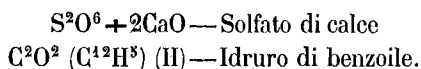
$C^{12}H^6$ Benzene	H^2 Idrogeno	C^2H^4 Acetene
$C^2O^5(C^{12}H^5) + H^O$ Acido benzoico	$C^2O^5(H) + H^O$ Acido formico	$C^2O^5(C^2H^5) + H^O$ Ac. acetico
$C^2O^2(C^{12}H^5)(C^{12}H^5)$ Benzene	$C^2O^2(H)(H)$	$C^2O^2(C^2H^5)(C^2H^5)$ Acetone
$C^2O^2(C^{12}H^5)(H)$ Idraro di benzoile	$C^2O^2(H)(H)$	$C^2O^2(C^2H^5)(H)$ Aldeide
$C^2O^2(C^{12}H^5)(NH^2)$ Benzamide	$C^2O^2(H)(NH^2)$	$C^2O^2(C^2H^5)(NH^2)$ ecc. ecc. Acetamide

Se ora si considera che oltre agli esempi citati se ne potrebbero addurre infiniti altri a cui è applicabile lo stesso principio, come la serie cuminica, cinnamica, salicilica, anisica, e tutte quelle degli acidi numerosissimi che si riferiscono alla formula generale $C^n H^m O^h$, l'importanza della teorica di Mitscherlich crescerà naturalmente in ragione del numero de' casi a cui è applicabile, perchè laddove si riuscisse a formare artificialmente un solo di tali composti, ed a dimostrare la sua vera costituzione atomica, si potrebbe ritenere come dimostrata quella di tutti gli altri.

Circa un anno e mezzo fa, colla speranza di raggiungere uno scopo di così alta importanza, feci alcuni tentativi per ottenere sinteticamente l'essenza di mandorle amare. Questa sostanza, secondo le idee precedentemente ammesse, si può riguardare tanto come l'accoppiamento dell'acido carbonico col benzene e coll'idrogeno nel tempo stesso, quanto come l'accoppiamento dell'acido formico col benzene, nella stessa guisa che si potrebbe considerare il sale di Seignette, o come una combinazione di acido tartarico colla soda e colla potassa, o come una combinazione di cremor di tartaro colla soda soltanto. D'altra parte siccome i sali degli acidi vinici distillati cogli acetati, coi formiati, coi benzoati ecc. si convertono negli eteri degli acidi rispettivi, mi parve probabile che distillando in un modo analogo un miscuglio di solfobenzenato e di formiato di calce, dovesse formarsi dall'una parte un solfato, dall'altra dell'idraro di benzoile. Per maggior chiarezza rappresenterò i due sali colle formule:



È chiaro che se il termine O della seconda formula va a prendere il posto del termine $C^{12}H^5$ della prima, e viceversa, si dovrà rigenerare dall'una parte acido solforico, che troverà ne' due sali la quantità di base necessaria per saturarsi, e che dall'altra si formerà idruro di benzoile:



Questa esperienza non diede risultati soddisfacenti, perchè i due sali adoperati non permettono di realizzare in pratica le condizioni richieste dalla teoria. Difatti il solfobenzenato è talmente stabile, che alla temperatura in cui comincia a decomorsi tutto il formiato trovasi distrutto.

Fallito questo tentativo, cercai almeno, se era possibile, di stabilire una doppia decomposizione tra l'acido benzoico e l'acido formico, distillando un miscuglio di benzoato e di formiato di calce. Nel fare una tale esperienza bisogna aver cura di ben mescolare i due sali prima di esporli all'azione del calore, e di distillare a fuoco vivo delle piccole quantità di miscuglio alla volta. Come prodotto della distillazione si ottiene un olio bruno che possiede un odore distinto di mandorle amare. Agitando vivamente tale prodotto con una soluzione concentrata di bisolfito di soda, si forma una poltiglia cristallina imbrattata da una sostanza oleosa di color rosso bruno, dalla quale spogliata per mezzo dell'alcole, costituisce il composto cristallizzato di bisolfito ed essenza scoperto da Bertagnini. Decomponendo questi cristalli con una soluzione concentrata e calda di carbonato di soda, si ottiene allo stato libero dell'essenza di mandorle amare, che presenta tutti i caratteri dell'essenza naturale.

Avendo inoltre distillato un miscuglio di formiato e di cinnamato di calce colle stesse precauzioni che ho indicate nel descrivere la esperienza precedente, ho avuto per prodotto un liquido, dal quale col solito mezzo dei bisolfiti ho potuto estrarre dell'idruro di cinnamile allo stato puro.

Finalmente l'anisato di calce trattato in un modo analogo, mi ha dato l'idruro d'anisile. Un fatto strano a prima vista è che il salicilato acido di calce $C^{14}H^5CaO^6$ nelle stesse condizioni dà per prodotto un liquido oleoso, nel quale non si può scoprire il più debole

indizio che accenni all' esistenza dell' idruro di salicile. Questo risultato negativo non deve per altro sorprendere per poco che si rifletta, che l'idruro di salicile essendo un acido, reagisce sul carbonato di calce prodotto nella stessa reazione, e che per conseguenza il sale che ne risulta soggiace ad una reazione secondaria, e rimane del tutto decomposto per l'azione ulteriore del riscaldamento.

L' esperienze precedentemente descritte dimostrano adunque chiaramente che gli acidi benzoico, cinnamico, anisico distillati allo stato di sali di calce in contatto del formiato della stessa base, si convertono nelle corrispondenti aldeidi.

Senza pretendere che la costituzione molecolare de' composti benzoici, cinnamici ed anisici precedentemente ammessa sia indubitatamente dimostrata dai fatti consegnati in questo lavoro, credo ciò non ostante che se ne possa trarre un nuovo argomento in favore di essa.

La metamorfosi degli acidi nelle rispettive aldeidi è anche interessante per altri riguardi: dall' una parte essa ci somministra un metodo facile e sicuro per preparare un gran numero di nuovi prodotti non ancora ottenuti, e dall'altra dà la possibilità in molti casi di rimontare dall'acido fino all'alcole corrispondente, scopo al quale i chimici avevano sempre mirato, ma che finora non avevano raggiunto. Difatti, siccome alcune di queste aldeidi trattate con una soluzione alcolica di potassa, si convertono in alcoli, fatto che condusse Cannizzaro alla scoperta dell' alcole benzoico, è chiaro che distillando il sale di calce di un dato acido col formiato della stessa base, si otterrà l'aldeide, e che quest'ultimo alla sua volta trattato colla potassa potrà convertirsi in alcole.

I risultati di cui ho fatto menzione, sebbene non prima d'ora pubblicati, erano stati ottenuti da più di 18 mesi addietro. Prima di pubblicarli mi proponevo di svolgerne le conseguenze, che era facile prevedere, e di estendere le ricerche agli acidi della formula generale $C^nH^mO^4$, e segnatamente all'acido acetico, che con un trattamento analogo speravo di poter convertire nell' aldeide acetica ordinaria. Sulle prime ragioni di salute, in seguito l'esser passato dall' Università di Pisa in quella di Torino, mi hanno impedito di proseguire il mio lavoro. Intanto nel fascicolo di marzo degli *Annales der Chemie und Pharmacie* recentemente pervenutomi, trovo un lavoro di Limpricht inserito a pag. 368, nel quale questo chimico

annunzia di aver ottenuto le aldeidi acetica, metacetica, valerica, enantilica e caprilica, distillando i rispettivi acetati, metacetati, valerati, enantilati di calce col formiato della stessa base, cioè esattamente col metodo da me impiegato. Io non intendo produrre alcun reclamo di anteriorità in ciò che riguarda l'applicazione del mio metodo ai casi speciali esaminati dal chimico alemanno: a lui appartiene senza dubbio il merito di aver trasformato gli acidi acetico, metacetico, valerico, enantilico e caprilico nelle aldeidi corrispondenti; ma vi ha in ciò qualche cosa che credo di maggiore importanza, e sulla quale ho diritti incontestabili, cioè la scoperta di un metodo generale per trasformare gli acidi nelle loro aldeidi, e l'essere per il primo riuscito ad operare la conversione dell'acido benzoico in idruro di benzoile, l'acido cinnamico in idruro di cinnamile, l'acido anisico in idruro d'anisile.

In conferma di quanto asserisco, posso addurre che i risultati del mio lavoro erano già noti ai più distinti chimici di Europa molto prima che il sig. Lunprichf facesse conoscere i suoi. Nel mese di maggio 1855 comunicai per lettera tali risultati a Malaguti. Nell'agosto dello stesso anno 1855 scrissi una lunga lettera a Liebig sullo stesso argomento. Oltre a ciò trovandomi a Parigi nel mese di settembre del passato anno, ragionai a lungo delle mie esperienze con Dumas, con Malaguti, con Gerhardt, con Cahours, con Leblanc, con Deville, con De Luca, con Berthelot, e con altri ancora. La precisione delle date, e l'autorità de' nomi che invoco in appoggio di quanto asserisco dovrebbero bastare per persuadere a chicchessia, e spero allo stesso Limprichf, che molto tempo prima che egli intraprendesse il suo lavoro, io dal mio canto avevo impiegato lo stesso metodo, ed avevo ottenuto analoghi risultati (1).

(1) Nel fascicolo venturo pubblicheremo il lavoro di Limprichf.

