

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



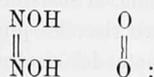
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

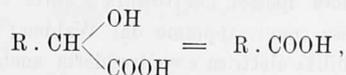
1901

Ciò dimostra che nell'acido iponitroso i due residui NOH sono legati fra loro in modo assai più stabile che non negli altri composti che prima abbiamo preso in considerazione. Questo fatto, a nostro modo di vedere, pone in rilievo un'altra volta l'analogia che esiste fra l'ossigeno e il gruppo (NOH)', analogia cui abbiamo accennato in una precedente comunicazione. Da questo punto di vista l'acido iponitroso si potrebbe paragonare all'ossigeno molecolare:

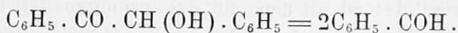


l'acido iponitroso difficilmente si scinde nei gruppi (NOH)', e nella maggior parte delle ossidazioni anzichè impiegare ossigeno molecolare, si ricorre a quelle sostanze che con maggiore facilità cedono tutto o parte del loro ossigeno.

Accenneremo infine che le scissioni prima considerate ricordano, fino ad un certo punto, certe trasformazioni che presentano taluni composti del carbonio. È noto p. e. che molti ossiacidi vengono scissi in aldeidi ed acido formico (moncoaldeide dell'acido carbonico)



e che il benzoino può fornire due molecole di aldeide benzoica ecc.



Si vede subito che nel caso dei composti inorganici, di cui prima ci siamo occupati, si formano prodotti a funzione chimica analoga: infatti il gruppo (NOH) si può considerare come l'aldeide dell'acido nitroso, e l'acido nitroso, solforoso e benzolsolfonico come le aldeidi degli acidi nitrico, solforico e benzolsolfonico.

**Chimica fisica.** — *Esperienze crioscopiche con i bromuri d'arsenico e d'antimonio.* Nota di FELICE GARELLI e VITTORIO BASSANI, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

Durante l'anno scorso abbiamo istituito delle ricerche per studiare il comportamento come solventi crioscopici di tre interessanti composti: il *ioduro di metilene*, il *bromuro d'arsenico*, il *bromuro d'antimonio*. I risultati ottenuti furono esposti nella tesi di laurea manoscritta presentata dal secondo di noi alla Facoltà di scienze della R. Università di Modena nella sessione autunnale d'esami del 1900.

Abbiamo poscia comunicato nel febbraio u. s. all'Accademia di scienze mediche e naturali di Ferrara lo studio crioscopico dettagliato del ioduro di metilene e rinviata la comunicazione che intendevamo fare sui due solventi inorganici, giacchè era nostro desiderio di chiarire meglio, su materiale nuovo e più puro, talune anomalie non facili a spiegarsi per la complessità delle cause suscettibili di produrle.

La preparazione del materiale, la scarsità di tempo e dei mezzi a nostra disposizione fece durare le nostre ricerche più che non avremmo voluto. In questa Nota diamo un breve sunto dei risultati delle nostre esperienze (riserbando di pubblicarle altrove in esteso), giacchè un lavoro di St. Tolloczko dal titolo: *Studi sperimentali sulle proprietà crioscopiche dei solventi inorganici*, comunicato all'Accademia delle scienze di Cracovia ed inviatici in questi giorni come cortese omaggio dell'autore, ci apprende che il Tolloczko, con intendimenti diversi dai nostri, ha egli pure sperimentato i bromuri d'arsenico e d'antimonio come solventi in crioscopia.

Il Tolloczko voleva di fatto studiare il potere ionizzante di tali combinazioni inorganiche. Esse, come il tricloruro d'antimonio prima studiato dal Tolloczko<sup>(1)</sup>, si prestavano quali composti non saturi ad una verifica sperimentale della nota ipotesi del Brühl<sup>(2)</sup> sulle cause del potere dissociante, ipotesi discussa come sappiamo dal Walden<sup>(3)</sup> per mezzo di determinazioni di conducibilità elettrica e contraddetta anche da recenti esperienze di Bruni e Berti<sup>(4)</sup> fatte con l'ipoazotide.

Noi invece volevamo soprattutto realizzare fra questi corpi inorganici dei casi di soluzioni solide: ed all'uopo fin dal principio del 1898 uno di noi aveva ripreso lo studio crioscopico del bromuro stannico appena iniziato da Raoult. Nella Nota: *Il bromuro stannico come solvente nelle determinazioni crioscopiche*<sup>(5)</sup>, a pag. 254 è chiaramente espresso lo scopo del lavoro. Benchè i risultati allora ottenuti non avessero in questo senso fornito nessun risultato positivo, era nostra intenzione di estendere le ricerche ad altri bromuri e cloruri di metalloidi.

La diversità d'intendimenti che ha mosso le due serie di ricerche, spiega perchè il Tolloczko non dia a taluni dei risultati ch'egli stesso comunica nella sua Nota, quell'importanza che, a sostegno delle tesi sostenute da uno di noi in numerose pubblicazioni, intendiamo di far rilevare.

Le nostre esperienze furono eseguite con il solito semplicissimo apparecchio crioscopico ridotto ad una provetta di vetro rosso perchè, come già pel ioduro di metilene, abbiamo riconosciuto l'opportunità di proteggere dalla

(1) Zeit. f. Phys. Chem. 30, 705-710 (1899).

(2) Zeit. f. Phys. Chem. 27, 319 (1898).

(3) Zeit. f. Anor. Chem. 25, 210.

(4) Questi Rendiconti, [5] 9, I, 325-326.

(5) Gazzetta chimica, 1898, II.

luce i due bromuri. La provetta era scaldata in bagno d'acqua: la miscela congelante veniva agitata da filo di platino mosso a mano, e durante le determinazioni si faceva passare nella provetta una corrente d'aria secca.

Le sostanze liquide o facilmente fusibili e soprattutto quelle fumanti all'aria furono pesate e introdotte nella provetta crioscopica servendoci di palline tarate chiuse in seguito alla lampada. Riteniamo che il Tolloczko abbia impiegato lo stesso metodo per corpi quali il cloruro d'arsenico, di stagno, il bromuro stannico ecc., benchè non sia detto nella sua comunicazione.

In generale poi non impiegammo mai più di 32 a 35 grammi di solvente, la quantità strettamente necessaria, perchè, come si disse, il materiale della voluta purezza a nostra disposizione, era scarso. Non occorre dire che le sostanze sperimentate furono tutte purificate accuratamente.

DETERMINAZIONI IN BROMURO D'ARSENICO,  $\text{As Br}_3$ .

Punto di congelamento del solvente:  $30^{\circ},3$

*Benzolo*,  $\text{C}_6\text{H}_6 = 78$ .

concentrazione	abbass. del punto di congelazione	abbass. molecolare
0,5947	1,47	192,8
1,1910	2,77	181,4
1,8490	4,11	173,4

*Bromoformio*,  $\text{CH Br}_3 = 253$ .

1,180	0,89	190,9
2,421	1,73	180,8
3,762	2,55	171,5
5,180	3,51	171,4

*Iodo*,  $\text{I}_2 = 254$ .

1,017	0,79	197,4
2,041	1,57	195,3
2,896	2,18	193,0

*Ioduro d'arsenico*,  $\text{As I}_3 = 455,6$ .

0,789	0,34	195,9
1,957	0,82	190,5
3,075	1,28	189,2
4,332	1,74	182,6

*Cloruro d' arsenico, As Cl<sub>3</sub> = 181,36.*

0,8665	1,06	221,4
1,1530	1,48	224,4
2,4420	2,98	220,9
3,6990	4,58	224,1
1,0880	1,33	226,7
1,7740	2,13	216,6
3,0640	3,64	215,4
3,5915	4,19	211,5

*Ioduro stannico, Sn I<sub>4</sub> = 626,5.*

0,6358	0,42	413,9
1,5420	1,02	414,4
2,6320	1,72	409,3

*Cloruro d' antimonio, Sb Cl<sub>3</sub> = 226,35.*

0,8224	0,39	107,3
1,3440	0,57	95,9
2,2440	0,90	90,7
2,8220	1,13	90,6

*Bromuro d' antimonio, Sb Br<sub>3</sub> = 360.*

concentrazione	Innalzamento del punto di congelazione
0,9855	0,35
2,4280	0,72
0,8647	1,50
1,4050	2,50
2,2865	4,25

Non riuscimmo a studiare il comportamento crioscopico nel bromuro di arsenico dei composti alogenati del fosforo, giacchè questi non vi si disciolgono o danno col solvente reazioni chimiche. Anche il triioduro di antimonio si scioglie assai poco, a bassa temperatura.

DETERMINAZIONI IN BROMURO D' ANTIMONIO, Sb Br<sub>3</sub> = 94°,6.

Temperatura di congelazione del solvente:

*Difenile, C<sub>12</sub> H<sub>10</sub> = 154.*

concentrazione	abbass. del punto di congelazione	abbass. molecolare costante
1,051	1,73	263,4
2,124	3,67	266,1

*Difenilmetano*,  $(C_6H_5)_2CH_2 = 168$ .

1,2240	1,92	264
2,3461	3,73	266,8

*Bromoformio*,  $CHBr_3 = 252,3$ .

0,5572	0,50	227
1,2380	1,19	243,1
2,0750	1,92	223,0
3,3660	2,99	224,7

*Cloruro d'antimonio*,  $SbCl_3 = 226,35$ .

0,4193	0,37	200,1
1,032	1,12	246,1
1,807	1,98	248,5
3,229	3,54	248,6
4,782	5,21	247,5

*Ioduro d'arsenico*,  $AsI_3 = 455,6$ .

0,9644	0,73	344,1
1,950	1,44	335,7
2,934	2,08	322,3
4,843	3,40	319,1

*Bromuro d'arsenico*,  $AsBr_3 = 315$ .

2,746	0,84	96,36
6,431	2,83	138,6
9,151	3,95	136,0

Vediamo ora di comparare i nostri risultati con quelli ottenuti da Tolloczko.

I. Per quanto riguarda il valore dell'abbassamento molecolare costante del bromuro d'arsenico, Tolloczko lo ritiene uguale a 206 detraendolo da determinazioni fatte a concentrazioni forse troppo basse. Questo criterio, come diremo in seguito, non conduce sempre al valore medio pratico della costante crioscopica.

Dalle nostre esperienze, facendo la media dei numeri dati dalle prime soluzioni di benzolo, bromoformio, iodo, ioduro d'arsenico, si ottiene 194,2. Del resto la differenza con il numero dato da Tolloczko non è molto rilevante e si spiega facilmente.

Applicando la regola empirica di Raoult, che dà risultati buonissimi in molti casi, si avrebbe:

$$AsBr_3 = 315 \times 0,62 = 195,3.$$

II. Importante è il comportamento della soluzione di cloruro d'antimonio in bromuro d'arsenico, non studiata da Tolloczko, il quale invece ha fatto lo studio della soluzione di bromuro d'arsenico in cloruro d'antimonio. Le nostre esperienze ci danno un'abbassamento molto minore del teorico: le abbiamo ripetute e siamo ben certi del nostro risultato. Non sapremmo come spiegarlo se non ammettendo, cosa assai probabile, che vi sia formazione di soluzione solida fra i due corpi. In tal caso anche il Tolloczko avrebbe dovuto ottenere per la soluzione inversa, una costante minore della teorica: invece ottiene dei numeri molto più elevati che egli attribuisce a dissociazione<sup>(1)</sup>, od a reazioni chimiche quali, ad esempio, la seguente:



Se ciò è, anche il sistema da noi studiato ci avrebbe forniti abbassamenti maggiori dei teorici. Non sappiamo trovare alcuna spiegazione al disaccordo evidente che esiste fra i nostri risultati e quelli del chimico polacco; ma per la grande analogia fra i due corpi considerati, e pei fatti sin qui noti ci sembra di poter affermare che il bromuro d'arsenico ed il cloruro d'antimonio si disciolgono reciprocamente allo stato solido.

III. Un'altra anomalia, pure dovuta evidentemente all'analogia di costituzione dei due corpi costituenti la soluzione, e che il Tolloczko non rileva, è quella presentata dal cloruro d'arsenico sciolto in cloruro d'antimonio. Dalla pubblicazione del Tolloczko togliamo, ricalcolandoli, i numeri seguenti, omettendo l'esperienza fatta a concentrazione più bassa:

concentrazione	abbassamento	costante
1,269	1,06	153
2,529	1,96	140
4,670	3,41	133
7,177	4,85	132

L'abbassamento molecolare normale del cloruro d'antimonio essendo uguale a 184, l'anomalia, dovuta senza dubbio a ripartizione del corpo sciolto nelle due fasi liquida e solida è evidente. Solo a concentrazione molto bassa (0,4% circa), il Tolloczko trova come costante 177: ma è bene ricordare che il cloruro d'arsenico è assai avido d'acqua, fuma molto all'aria e perciò

(1) Non ci sembra che neppure rispetto al cloruro di potassio e soprattutto al cloruro mercurico si manifesti lo spiccato (ausgeprägt) potere dissociante che il Tolloczko attribuisce a  $\text{Sb Cl}^3$ : se vi ha, esso è invece piccolissimo. Di fatto dalle misure di Tolloczko si vede che questi due sali a concentrazioni dell'1,4 e 1% forniscono già abbassamenti molecolari teorici e anche minori dei teorici.

Osserviamo ancora che il bromuro stannico poi, non dissocia gli aggregati molecolari formati dagli acidi, alcoli ecc.

eventuali impurezze influiscono specialmente sui risultati delle concentrazioni molto basse.

IV. Per quanto riguarda il bromuro di antimonio teniamo la costante data da Tolloczko (267) che s'avvicina ai risultati da noi ottenuti col difenile ed il difenilmetano. A differenza del Tolloczko noi troviamo una depressione molecolare costante minore della teorica per le soluzioni di cloruro d'antimonio nel bromuro: e cioè invece di 278, le nostre esperienze danno numero numeri che si aggirano intorno al 240: ripetute, ottenemmo lo stesso risultato.

Ora è bene osservare che il valore normale trovato da Tolloczko è in aperta contraddizione con le stesse sue esperienze fatte con la soluzione di bromuro d'antimonio nel cloruro. Per questa il Tolloczko ammette l'anomalia che è evidentissima (abbassamento mol. 120 in luogo di 184: e che sia più manifesta che non nel caso inverso si comprende perchè il bromuro d'antimonio fonde a temperatura più elevata del cloruro): ne trova la vera causa affermando che il bromuro d'antimonio si ripartisce nelle due fasi: lo stesso fenomeno adunque egli doveva verificare per le soluzioni di cloruro d'antimonio nel bromuro, giacchè il sistema studiato rimane il medesimo.

V. Noi, come il Tolloczko, constatiamo l'anomalia che prevedevamo delle miscele dei bromuri d'arsenico e d'antimonio. Questi due corpi costituiscono evidentemente miscele isomorfe: i punti di congelamento che per esse si trovano possono variare discretamente a seconda delle condizioni dell'esperienza. Pubblicheremo più dettagliatamente lo studio di questa interessante miscela: già ora però ci sembra di poter affermare che anche per essa non si verifica la legge di Küster.

Altri interessanti casi scoperti dal Tolloczko sono quelli rappresentati dal cloruro e bromuro di bismuto in cloruro e bromuro d'antimonio. Sembrerebbe poi che anche pel bromuro stannico in bromuro d'antimonio, pel cloruro stannico in cloruro d'antimonio, si abbiano anomalie con abbassamenti minori dei teorici. Ma, specialmente per l'ultimo caso, le osservazioni andrebbero ripetute prima di affermare con sicurezza l'esistenza di soluzione solida.

VI. Per le altre anomalie, dovute forse a reazioni chimiche o a dissociazioni, quali quelle presentate dalle soluzioni di cloruro d'arsenico, cloruro d'antimonio, in bromuro d'antimonio e in bromuro stannico del joduro d'arsenico e del ioduro stannico in bromuro d'antimonio e in quello d'arsenico, non possiamo che confermare le osservazioni di Tolloczko. Il problema in questi casi diviene molto complesso: e, casi simili, erano da uno di noi già stati scoperti nel lavoro sul bromuro stannico. Furono allora discusse le anomalie presentate dalle soluzioni in bromuro stannico del ioduro e del cloruro stannico.

VII. Il bromoformio sciolto in bromuro d'antimonio ci fornì, per due volte, un'abbassamento molecolare alquanto minore del teorico. Ci proponiamo di studiare meglio questo caso, perchè sarebbe senza dubbio interessante dimostrare la formazione di soluzione solida fra due composti quali  $Sb Br^3$  e  $CH Br^3$ .

VIII. Il Tolloczko, ripetendo le esperienze crioscopiche con il bromuro stannico vorrebbe correggere il valore della costante dato da uno di noi (280), tenendo invece 306. Ora, ci permettiamo di osservare che la divergenza è solo apparente, perchè confrontando a concentrazioni identiche i risultati forniti dalle nostre esperienze con bromuro d'etilene come corpo sciolto con quelli trovati da Tolloczko, la differenza non è grande. È un errore, secondo noi, voler ricavare il valore della costante crioscopica solo da esperienze fatte a concentrazioni molto diluite specialmente quando i corpi sciolti, com'è nel nostro caso, hanno tutti peso molecolare elevato: ed inoltre non si può dare molta importanza ai numeri trovati con sostanze come il *bensofenone*, *l'acetofenone*, ecc., che, come osservava uno di noi nella pubblicazione sul bromuro stannico, si colorano presto e sembrano reagire con il solvente.

Del resto il valore 280 è già superiore di 20 unità alla costante teorica dedotta dal calore latente di fusione e si accorda quasi perfettamente con quello dedotto dalla regola di Raoult.

**Patologia vegetale.** — *Intorno alla peronospora del frumento* (*Sclerospora graminicola*, Schroeter). Nota del dott. VITTORIO PEGLION (1), presentata dal Corrisp. R. Pirota.

Nel giugno dello scorso anno ho segnalata la presenza di una peronosporacea (*Sclerospora graminicola*, Schr.) nei seminati a frumento della tenuta del Pisciarello, nei pressi di Ponte Galera; i danni cagionati da questo parassita sono stati avvertiti dall'affittuario solo dopo che era da tempo avvenuta l'emissione della spica. Le piante colpite raramente raggiungono le dimensioni normali; esse restano rattrappite e presentano delle strane deformazioni delle spiche, le quali anche nei passati anni avevano richiamata l'attenzione dei pratici del luogo.

Dette spiche anormali vengono comunemente chiamate *incipollite* o *arriolate*; esse presentano infatti una colorazione verde-glaucosa ed una speciale carnosità che ricorda le foglie di molte piante bulbose ed inoltre le varie parti della infiorescenza, mostruosamente deformata, sono accavallate, contorte e parzialmente avviluppate dall'ultima foglia, ipertrozzata ed arrotondata strettamente per più giri attorno alle reste ed all'apice della spica.

(1) Lavoro eseguito nella R. Stazione di Patologia Vegetale di Roma.