

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

bene in aria umida sulla lastrina di vetro, ma meglio ancora quando la lastrina è spalmata di gelatina nel qual caso i tubetti pollinici si allungano di più scorrendo superficialmente su di essa. Quindi mi pare che si possa asserire che la *causa determinante il percorso endotropico del tubetto pollinico non sia da ricercarsi più nella sua incapacità di crescere in cavità* (1).

Chiarito questo punto, resterebbe allora ad indagare quale sia la causa determinante il percorso endotropico del tubetto pollinico; ed io mi propongo infatti di ritornarvi sopra al più presto e più diffusamente appena avrò ultimate le ricerche in proposito.

Crederci però non inopportuno di accennare ad una possibile spiegazione del fenomeno basata sulle conoscenze, tuttora incomplete del resto, delle cause che determinano la orientazione del tubetto pollinico nel suo percorso.

È noto infatti che, allorchè il polline di una pianta porogama germina ad es. sopra una lastrina di vetro in aria umida, i tubetti pollinici si dirigono in tutte le direzioni, e che quando invece esso germina sullo stigma i tubetti pollinici seguono costantemente una via ben determinata, *guidati*, sopra tutto, *da speciali sostanze chemotattiche*. Paragoniamo con ciò quel che si osserva pel polline del Luppolo e della Canapa: anch'esso, quando germina sulla lastrina di vetro, in aria umida, produce tubetti pollinici che si dirigono in tutti i sensi; come pure, quando esso germina sullo stigma, i tubetti pollinici — pur avendo un percorso endotropico — seguono, come nella pianta porogama, una via ben determinata e costante. Mi sembra perciò che si possa far rientrare il caso delle piante, in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico, perfettamente nel caso delle piante Porogame: *ammettendo cioè che, tanto nelle une come nelle altre, la via percorsa dal tubetto pollinico sia determinata dalla presenza di speciali sostanze chemotattiche che si svilupperebbero nelle prime all'interno dei tessuti come nelle seconde alla superficie di essi.*

(1) Il polline della *Cucurbita Pepo* L., nelle medesime condizioni, ha dato risultati negativi. Credo però che questo fatto, se non permette di stabilire pel tubetto pollinico di questa pianta la capacità di crescere in cavità, non permette d'altra parte neppure di negare una tale capacità, giacchè è noto che non tutte le Porogame posseggono polline capace di germinare in aria umida.

Chimica. — *Sui due monochloruri di iodio* (1). Nota di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Si conosceva da lungo tempo una combinazione di cloro con iodio atomo per atomo: ottenuto la prima volta, ma non puro e soltanto allo stato liquido, da Gay-Lussac (2), in seguito a varie discussioni sulla sua composizione venne descritto allo stato cristallino ed esattamente definito da Trapp (3) e da Schützenberger (4).

Si prepara molto facilmente facendo agire la quantità calcolata di cloro secco sull'iodio, ovvero distillando 4 parti di clorato potassico secco con 1 parte di iodio (5): metà di questo si ossida in acido iodico. È un corpo stabile a temperatura ordinaria, ben cristallizzato in lunghi aghi appiattiti rosso rubino e fonde a 27°,2.

Ma nel 1888 Stortenbeker (6), in un lavoro molto interessante sulle diverse forme d'equilibrio possibili tra i composti di cloro e iodio, osservò che quando il protocloruro fuso si rapprende in cristalli ad una temperatura situata tra +5 e -10°, può capitare che ne risulti una forma diversa dalla precedente, ma di composizione uguale, in lamelle di colorito bruno rossastro, che somigliano molto a quelle conosciute dell'iodio ottenuto per sublimazione, e fonde a 13°,9. Chiamò la prima modificazione α e la seconda β .

Per preparare quest'ultima consiglia di usare a preferenza prodotto distillato di recente e di raffreddarlo con miscuglio frigorifero, agitando dolcemente. Si può anche trasformare la modificazione α , facendola fondere precedentemente in bagno a 40°. Ma non sempre si ottiene, è un prodotto instabile: le basse temperature come le alte lo fanno trasformare nella modificazione α : ciò avviene da -12° in giù e anche al di sopra di +14°; se si conserva il prodotto cristallizzato all'aria, la temperatura sale rapidamente a 27°,2.

Le temperature più favorevoli per la sua stabilità sono comprese tra -10 e 0° e durante i giorni freddi di gennaio dei climi nordici è rimasto inalterato perfino tre giorni, periodo di più lunga durata osservato da Stortenbeker.

A che cosa è d'attribuire l'esistenza di questi due corpi di composizione uguale?

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(2) Ann. Chem. 91, 5.

(3) Zeits. f. Ch., 63, 108.

(4) Zeits. f. Ch., 161, 38.

(5) Zeits. f. Ch., 5, 1.

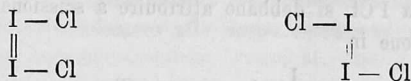
(6) Zeits. f. phys. Ch., 3, 11.

Tanatar (1), avendo osservato che il calore di trasformazione della modificazione α o della β fuse in $\text{ICl}\alpha$ cristallizzato è uguale (2,319 e 2,322) ammise che allo stato liquido esistesse un solo monocloruro di iodio; in questo stato Stortenbeker (2), col metodo crioscopico in soluzione nell'acido acetico, aveva trovato che la grandezza molecolare corrisponde alla formola semplice ICl .

Ostwald (3) nel suo recente trattato accetta quest'opinione e ritiene si tratti di un caso di polimorfia, nel quale fenomeno avviene sempre che la forma più fusibile è la meno stabile.

Non dice però a quale causa si possa attribuire tale dimorfia, e d'altra parte pare ritenga caso analogo l'esistenza di due anidridi solforiche(4), concetto che dimostrerò erroneo in una Nota successiva.

Amnesso o no si tratti di dimorfia, mancando dati sperimentali sicuri si potrebbe sempre immaginare che uno dei due corpi avesse la formola doppia di quella dell'altro; ma siccome i loro punti di fusione differiscono di poco, potrebbe sembrare più probabile che tutte e due le modificazioni avessero la formola doppia, nelle condizioni in cui si manifestano, e fossero stereoisomere, allo stesso modo delle ossime e degli acidi maleico e fumarico, per la trivalenza dell'iodio:



Come si vede quindi, questo e tutti i così detti casi di polimorfia sono delle questioni che meritano di richiamare tutta l'attenzione dei chimici, essendo insufficiente per spiegarli a priori qualunque interpretazione e tanto meno una parola.

Io ho cercato anzitutto di determinare delle due modificazioni il peso molecolare in soluzione nell'ossicloruro di fosforo (5), solvente che per il suo

(1) Ber. deut. Ch. Gesell. XXVI (1893) 368 Ref.

(2) Zeits. phys. Ch. X, 188 (1892).

(3) Grundlinien der anorg. Ch., 245.

(4) Grundlinien der anorg. Ch., 292.

(5) È noto per le interessanti ricerche di Wyruboff (Bull. Soc. Ch. 1901, 110) che il solfato di sodio anidro nelle modificazioni α e γ , disciolto in acqua e riprecipitato immediatamente con alcool dà rispettivamente solfato decaidrato e thenardite; mentre se si lascia passare qualche tempo prima di aggiungere l'alcool, le due soluzioni non si distinguono più, e da tutte e due precipita con l'alcool il sale decaidrato. Ciò dimostra che anche nei casi di modificazioni polimorfiche molto instabili nel primo istante della soluzione si conserva talvolta in tutto o in parte la differenza nell'aggruppamento molecolare, dalla quale dipende l'esistenza delle due forme; differenza che nel caso in cui si tratti di polimeria e si possa evitare ogni reazione secondaria col solvente, noi possiamo riuscire a svelare col metodo crioscopico.

punto di congelamento — 1°,782 (1) si prestava anche per ICl_3 ed inoltre ho voluto studiare il loro comportamento impiegandoli come solventi.

1°) *Modificazione α* . — Feci uso del prodotto fornitomi dalla fabbrica Kahlbaum, e lo purificai facendolo fondere e quindi cristallizzare lentamente, agitando, in bagno a 26°. La parte rimasta liquida veniva decantata e su quella cristallizzata ripeteva l'operazione per due o tre volte. Cristallizzava a 27°,165.

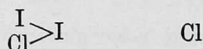
Nell'adoperarlo l'aggiungeva al solvente in pezzi cristallizzati. Ecco i valori ottenuti:

In ossicloruro di fosforo.

Concentraz.	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
2,2544	0,922	168,71
5,2850	2,255	161,71
8,7188	3,710	162,15

per ICl si calcola p. m. = 162,30.

Se si aggiungono a questi risultati il comportamento del monocloruro di iodio con l'acqua e l'assenza di sali doppi nei quali esso si presenti con la molecola I_2Cl_2 , sarà rimosso ogni dubbio che i valori ottenuti, corrispondenti alla molecola ICl , si debbano attribuire a scissione ionica che inter venga nella soluzione in



contrariamente a quanto dimostrerò nella Nota successiva per il tricloruro di iodio. Possiamo quindi ritenere dimostrato che la molecola del monocloruro di iodio α in soluzione sia ICl .

Impiegando il monocloruro di iodio α come solvente, esegui esperienze con iodio e tetraclorometane, quest'ultimo preparato puro col metodo descritto da E. Serra (2).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Iodio in $\text{ICl } \alpha$.		
Concentrazione	Abbass. punto cong.	Costante
3,3109	1,001	76,79
4,9193	1,673	86,38
7,6157	2,893	96,48
10,7127	4,373	103,68
11,3783	4,911	109,63

(1) Nella mia nota precedente, pubblicata in questi Rendiconti, pag. 453, fu ommesso per errore il segno —.

(2) Gazz. Ch. ital., XXIX (1899), II, 353.

Tetraclorometane in I Cl α .

0,4318	0,300	106,9
0,9620	0,623	103,6
1,4164	1,025	111,4
1,8521	1,205	100,03
3,9543	2,277	88,6
4,5579	2,563	86,6

Stortenbeker (1) trovò che il calore latente di fusione per I Cl α è 16,42. Usando la nota formola di Van t'Hoff per calcolare la costante si ha:

$$\frac{0,02 (273 + 27,165)^2}{16,42} = 109,74$$

Mentre dunque nelle soluzioni di iodio col crescere della concentrazione ci avviciniamo al valore teorico, con quelle di tetraclorometane avviene il contrario.

2°) *Modificazione β* . — Tutti i tentativi eseguiti per potere disporre di questa modificazione e determinarne il peso molecolare in ossicloruro di fosforo non solo non mi condussero allo scopo desiderato, ma m'indussero a rinunziarvi, almeno per ora.

Dopo circa sei ore di lavoro nelle quali ho potuto eseguire un numero grandissimo di cristallizzazioni del protocloruro fuso, partendo da quello distillato di recente, e per un maggior numero di prove dalla modificazione α fusa e riscaldata a bagno di 40-50°, seguendo tutte le prescrizioni date da Stortenbeker, una volta soltanto riuscii ad ottenerla, con sosta del termometro a 13°,92 durante la cristallizzazione; ma mentre mi accingeva in fretta a preparare il crioscopio con l'ossicloruro per determinarne il peso molecolare, dopo pochi secondi il mercurio del termometro ritornò a salire e raggiunse subito 27°,2.

Se così rapidamente avveniva la trasformazione nella calma, come mai si poteva sperare di evitarla nelle manipolazioni necessarie per pesare, versare e far disciogliere la sostanza?

Nè migliore fortuna incontrai nell'esperienze nelle quali cercai d'impiegare questa modificazione β come solvente: lavorando due giorni, per circa otto ore in ciascuno e due persone con due crioscopi, quello ordinario di Beckmann, al quale attendeva io per le determinazioni, e un altro piccolissimo col quale sperava di poter preparare la sostanza per gl'innesti, affidato ad un mio assistente, soltanto una volta per ciascuno abbiamo avuto il piacere di

(1) L. c.

constatarne la formazione; ma in tutti e due i casi si trasformò subito nella modificazione α .

Debbo notare però che la temperatura dell'ambiente del mio laboratorio oscillava tra 20-25° e forse a questo fatto deve attribuirsi la maggiore difficoltà nella formazione; mentre Stortenbeker lavorava in inverno, come ho detto, ed in climi nordici. Attenderò anch'io l'inverno per ripetere queste ultime esperienze, quantunque qui non sia mai rigido e raramente si abbiano temperature inferiori a 10° e quasi mai a 0° (1).

Intanto i risultati ottenuti con la modificazione α risolvono una parte della quistione.

Difatti, poichè essa nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo mostra un peso molecolare corrispondente alla formola semplice ICl , ed inoltre ha un punto di fusione superiore alla modificazione β , sarebbe assurdo ammettere che in soluzione quest'ultima avesse un peso molecolare doppio.

Si può concludere quindi, quasi con certezza, che in soluzione le due varietà α e β hanno molecola semplice, e così essendo, non potendo dare origine ad isomeria, bisogna ammettere anche che in questa condizione le loro molecole siano del tutto identiche.

Lo studio parallelo che ho incominciato delle due modificazioni come solventi e le ricerche capillarimetriche col metodo di Eötvös (2) e Ramsay e Shields (3), che sono costretto a rimandare al nuovo anno accademico, ci diranno se la polimerizzazione avvenga quando il monocloruro di iodio assume lo stato liquido e se è identica per le due forme.

(1) Tanatar (l. c.) constatò la medesima grande difficoltà di formazione di ICl_2 e l'attribuì alla presenza di ICl_3 nel monocloruro di iodio che impiegava. Ma il fatto che egli crede di aver eliminato ICl_3 dal monocloruro con una prolungata ebollizione, toglie ogni valore alla sua ipotesi, perchè è noto che il monocloruro di iodio alla sua temperatura d'ebollizione dà sempre ICl_3 e I_2 (Gazz. chim. it. XXIX, 352). Diversa quindi è la causa per la quale una prolungata ebollizione del monocloruro facilita la formazione di ICl_2 . È interessante l'osservazione da lui fatta che ICl_2 conservato in tubi chiusi diventa molto stabile.

(2) Wied. Ann. 27, 432.

(3) Zeit. phys. Ch. 12, 433 (1893). Journ. chem. Soc. 63, 1191.