

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

fondate; ma per quanto abbia sfogliato la vecchia letteratura sull'argomento, non mi è riuscito di sciogliere un tal dubbio.

E termino notando che può forse stabilirsi un curioso parallelismo tra questi fenomeni e quelli dell'arco parlante e cantante. L'arco fornito del circuito Duddel, può essere posto in raffronto con la fiamma cantante; il periodo vibratorio elettrico del circuito, corrisponde al periodo vibratorio acustico della canna. L'arco parlante trova riscontro nelle fiamme manometriche soffiate.

**Chimica-fisica.** — *Ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di FELICE GARELLI e PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Nella letteratura scientifica non ci avvenne quasi mai di trovar luogo in cui si studiasse l'equilibrio di soluzioni di gas in liquidi col sussidio della crioscopia; eppure, data la semplicità delle operazioni crioscopiche e la notevole esattezza che talora ci permettono di conseguire, esse ci parvero particolarmente indicate per lo studio di interessanti problemi.

Ben è vero che, in una fra le prime leggi della crioscopia enunciate da Raoult <sup>(3)</sup> è detto: « *Tout corps solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide capable de se solidifier, en abaisse le point de congelation* »: ma, ove si prescindia dalle soluzioni acquose di acido cloridrico, di ammoniaca, di acido solforoso ecc., gas tutti che si sciolgono nell'acqua non seguendo completamente la legge di Henry, non ci vien fatto di trovare nelle esperienze di Raoult, che una sola determinazione circa uno dei gas da noi esaminati, l'acido solfidrico, determinazione eseguita nella soluzione acquosa. Scopii di altra natura ebbe lo studio particolareggiato del Bakhuis-Roozeboom <sup>(4)</sup> sull'equilibrio del sistema anidride solforosa ed acqua, dal quale risulta la separazione di un idrato ben definito.

Premettiamo alcune considerazioni generali. Quando si sciolga in un liquido atto a congelare un gas qualsiasi, per la legge nota del congelamento, il punto di solidificazione del primo deve venir abbassato. Non è facile però stabilire l'abbassamento massimo del punto di congelamento, quello cioè che corrisponde alla soluzione satura di gas a temperatura prossima a quella di solidificazione del solvente: in teoria anzi questo abbassamento massimo non si dovrebbe ottenere che in certi casi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della L. Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 17 gennaio 1904.

<sup>(3)</sup> A. de Chim. e phys. VI serie, tomo II, 1884.

<sup>(4)</sup> Zeit. für. phys. Chem. II, pag. 450.

Di fatti, noi siamo in presenza di un sistema di due componenti indipendenti (solvente e corpo sciolto), con tre fasi (ghiaccio, soluzione e miscela gassosa); ciò significa che questo è un caso di equilibrio monovariante. Per avere un punto multiplo, cioè un massimo di abbassamento, sarebbe necessaria una quarta fase che potrebbe esser data dalla separazione del corpo sciolto (gas), allo stato liquido o solido, o dalla separazione di un composto del gas con il solvente (caso dell' $\text{SO}_2$  con  $7 \text{H}_2\text{O}$  ed altri ancora). Ma nel caso in cui il gas si trovi ancora a temperatura molto superiore al suo punto di liquefazione o congelamento, e se esso non si combina col solvente per formare un idrato solido, manca la fase che è necessaria per raggiungere il punto multiplo. Perciò si comprende che, continuando a raffreddare il solvente oltre il suo punto di congelazione e continuando a saturarlo con gas, questo seguirebbe a sciogliersi e ad abbassare il punto di congelamento del liquido, finchè si raggiunga quella temperatura sufficientemente bassa alla quale anche il corpo sciolto si separa allo stato solido.

La realizzazione di quanto fa prevedere la teoria richiede però certe speciali condizioni e certi mezzi che non erano in nostro potere. Noi invece ci siamo limitati a mantenere il solvente liquido ad una temperatura costante prossima a quella di congelamento del solvente e, saturando allora il liquido con il gas, abbiamo determinato l'abbassamento del punto di congelazione prodotto dal corpo gassoso discioltosi nel liquido. Poscia, operando con soluzioni più povere di gas, abbiamo cercato di studiare l'andamento del fenomeno a diverse concentrazioni.

Le nostre esperienze furono incominciate con il gas solfidrico e con l'anidride carbonica, procedendo nel modo che ora descriviamo.

*Soluzioni di idrogeno solforato nell'acqua.* — Il gas, preparato con acido cloridrico e stibina, purificato con ripetuti lavaggi, veniva fatto passare a traverso  $20 \text{ cm}^3$  di acqua distillata e bollita, contenuta in provetta crioscopica del Beckmann, raffreddata con miscela frigorifica di ghiaccio e sale. Naturalmente, si era dapprima precisato il punto di congelazione dell'acqua sul termometro di Beckmann a centesimi di grado. Facendo passare il gas solfidrico, si verificava tosto un'abbassamento del punto di congelazione dell'acqua: fatta la lettura e rifuso il ghiaccio, si ripeteva la determinazione ancora in corrente di idrogeno solforato. Generalmente si otteneva in questa seconda prova un punto di congelamento alquanto inferiore al primo, giacchè occorre un certo tempo prima che avvenga la saturazione. Ma, dopo alcune altre letture, sempre operando col metodo descritto, si otteneva un punto di congelamento costante nei limiti di uno a due centesimi di grado; s'aveva così raggiunto l'abbassamento prodotto dalla massima quantità di gas che potesse sciogliersi nel liquido in quelle condizioni, cioè a temperatura prossima a quella di congelamento del solvente.

Per stabilire quindi la concentrazione della soluzione, facevamo seguire rapidamente alla lettura del termometro, l'analisi, operando così: Dalla provetta crioscopica, mantenuta sempre al bagno frigorifico, si estraevano il termometro, l'agitatore e il tubo adduttore del gas, sollevando il tappo che li portava e si lavavano con spruzzetta a sottile getto: contemporaneamente si aspirava o soffiava, con precauzione, per rinnovare l'aria della provetta crioscopica, sovrastante al liquido e quindi pregna di gas solfidrico. Ciò fatto, nella stessa provetta crioscopica mettevamo un eccesso di soluzione di iodo opportunamente titolata e determinavamo l'eccesso della medesima coll'iposolfito sodico, in soluzione pure all'uopo titolata. Era nota così la concentrazione e si poteva quindi determinare l'abbassamento molecolare costante prodotto dal gas nel liquido e, servendoci della costante teorica, il peso molecolare del gas in soluzione.

Queste determinazioni offrono certo difficoltà e cause d'errore, soprattutto perchè è facile perdere un po' del gas che è in soluzione durante il rinnovamento dell'aria nella provetta. Tuttavia, furono ripetute molte volte, specie nella soluzione satura, e si ebbero un certo numero di valori abbastanza concordanti. Operammo poscia sopra soluzioni più diluite: in queste il pericolo di perdere del gas dalla soluzione è minore, ma d'altra parte, man mano che l'abbassamento della temperatura di congelazione osservato è più piccolo, gli errori d'osservazione e d'analisi influiscono più sensibilmente sopra il risultato finale. Ecco ad ogni modo i numeri ottenuti:

Solvente: *Acqua*      Gas sciolto: *Idrogeno solforato*,  $H_2S = 34$

	Abbassamento <i>d</i>	Concentrazione p. 100 gr. solvente	Coefficiente	Abbass. mol.	Peso mol. K = 18,6
I.	0,395	0,660	0,600	20,40	31,08
II.	0,392	0,640	0,612	20,80	30,30
III.	0,370	0,580	0,638	21,69	29,12
IV.	0,360	0,551	0,654	22,20	28,40
V.	0,340	0,530	0,641	21,79	29,00
VI.	0,300	0,450	0,666	22,64	27,90
VII.	0,260	0,355	0,732	24,88	25,40
VIII.	0,230	0,325	0,707	24,03	26,26
IX.	0,220	0,292	0,753	25,60	24,68
X.	0,190	0,261	0,727	24,71	25,50

Come si vede, la soluzione acquosa di gas solfidrico, satura alla temperatura di congelamento dell'acqua, produce un abbassamento molecolare molto vicino al teorico, corrispondente alla formola  $H_2S$ . In tale soluzione quindi l'acido solfidrico è assai poco dissociato. Il nostro risultato s'avvicina molto a quello ottenuto da Raoult <sup>(1)</sup>: o, per esser precisi, lo supera di poco.

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. VI serie, Tomo II, 1884.

Di fatto nella già citata Memoria noi troviamo pel gas solfidrico in soluzione acquosa:

Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
0,560	19,2

Però non è detto a quali concentrazioni abbia operato Raoult. Ad ogni modo, le esperienze crioscopiche nostre come quelle di Raoult, portano a questa conclusione: *che il gas solfidrico in soluzione acquosa satura alla temperatura prossima a 0° è assai poco dissociato*; ed essa è in accordo con le misure di conducibilità elettriche fatte da Ostwald (1) su tale soluzione e ricordate nella ormai classica Memoria di Arrhenius (2) che ha fondato la teoria della dissociazione.

Per le soluzioni acquose sature di gas solfidrico, il valore di  $i$  dedotto dalla esperienza di Raoult, sarebbe

$$i = \frac{19,2}{18,6} = 1,03, \quad \text{e dalle nostre} \quad i = \frac{20,4}{18,6} = 1,09.$$

Ora, quando si rifletta che per l'acido cianidrico  $i = 1,1$  e che il gas solfidrico ha una conducibilità elettrica circa doppia, ci sembra più attendibile il nostro numero.

Ciò che si rileva dalle nostre determinazioni è un accrescimento abbastanza rapido della dissociazione con la diluizione crescente: ciò ci risultò anzi evidentissimo con le poche esperienze fatte a concentrazione del 0,10-0,15 per cento. Ma non abbiamo voluto riportarle nel quadro, nè attribuir loro molta fiducia, nella considerazione che a tali concentrazioni l'abbassamento termometrico è così piccolo da indurre facilmente in errore.

*Soluzioni di acido carbonico in acqua.* — In modo del tutto analogo procedemmo per lo studio delle soluzioni acquose di anidride carbonica, la quale venne dosata con acqua di barite titolata ed acido ossalico.

Solvente: *Acqua*      Gas sciolto: *Anidride carbonica, CO<sub>2</sub> = 44*

	Abbass. term. $\Delta$	Concentrazione p. 100 gr. solvente	Coefficiente	Abbass. mol.	Peso mol. K = 18,6
I.	0,165	0,350	0,471	20,72	39,45
II.	0,160	0,337	0,474	20,85	39,17
III.	0,160	0,327	0,489	21,51	38,02
IV.	0,155	0,320	0,484	21,20	38,40
V.	0,155	0,319	0,485	21,12	38,28
VI.	0,150	0,310	0,483	21,25	38,40
VII.	0,145	0,304	0,493	21,69	38,78
VIII.	0,140	0,290	0,492	21,82	38,52
IX.	0,120	0,250	0,480	21,12	38,75

(1) Journal f. praktische Chemie, vol. XXXII, pag. 300, 1885.

(2) Zeitschrift f. phys. Chemie, vol. I, pag.

Secondo questi risultati l'anidride carbonica in soluzione acquosa è, a concentrazioni variabili entro limiti molto ristretti e cioè dal 0,35 al 0,25 per cento, essa pure assai poco dissociata; nè si osserva, come pel gas solfidrico, un così sensibile aumento della costante col crescere della diluizione. In questo caso però, uno studio a diluizioni grandi è reso ancor più difficile che pel gas solfidrico, per i piccolissimi abbassamenti. Il valore di  $i$ , per la soluzione satura è di  $i = \frac{20,72}{18,60} = 1,11$ .

Noi abbiamo considerato il gas come sciolto allo stato di  $\text{CO}^2$ : è assai probabile che, nell'acqua, esso divenga  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Ma se, a base del calcolo, prendiamo il peso molecolare di  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , non si hanno quasi differenze sensibili e la ragione è evidente.

*Soluzioni di anidride carbonica in benzolo.* — Per vedere come si comporta l'acido carbonico in solventi organici che non sono dotati di potere dissociante, abbiamo scelto il benzolo e proceduto in modo analogo. Cioè cominciammo a stabilire l'abbassamento che corrisponde alla soluzione benzolica di  $\text{CO}_2$  satura in prossimità del punto di congelamento del solvente: poi eseguiamo altre determinazioni in soluzioni gradatamente più diluite. Gli abbassamenti termometrici sono molto maggiori, sia perchè l'acido carbonico si scioglie di più in benzolo, sia soprattutto, perchè questo solvente possiede una costante più elevata, e pertanto si determinano più facilmente e con maggior esattezza. Invece la determinazione quantitativa dell'anidride carbonica sciolta, offre maggior difficoltà per la presenza del solvente organico: ma le superammo agitando fortemente, nella provetta crioscopica ben chiusa, la soluzione benzolica con eccesso di soluzione titolata di barite. Il metodo di analisi fu controllato da prove speciali e risultò sufficientemente approssimato.

Solvente: *Benzolo*                      Gas sciolto: *Acido carbonico*,  $\text{CO}^2 = 44$

	Abbassamento $A$	Concentrazione $C$	Coefficiente $A/C$	Abbass. mol.	Peso mol. $K = 51$
I.	0,770	0,696	1,110	48,84	46,00
II.	0,750	0,660	1,136	49,98	44,90
III.	0,750	0,730	1,027	45,18	49,60
IV.	0,730	0,560	1,300	57,20	39,10
V.	0,720	0,550	1,30	57,20	39,10
VI.	0,710	0,640	1,11	48,84	46,00
VII.	0,450	0,450	1,00	44,00	51,00
VIII.	0,195	0,168	1,16	51,04	43,93
IX.	0,180	0,160	1,12	49,28	45,30

La media di tutte le determinazioni dà per la costante un valore di 50,17 e pel peso molecolare 44,98. I valori discordi ottenuti ora in un senso, ora nel senso opposto in qualche esperienza, sono da attribuirsi evidentemente

alle difficoltà d'analisi; possiamo dunque asserire che il  $\text{CO}_2$ , in soluzione benzolica, non è dissociato, nè forma molecole complesse o dà altre anomalie, ciò che del resto si poteva prevedere.

La soluzione satura alla temperatura di congelamento ( $6^\circ \text{C}$ . circa) ne contiene grammi 0,696 %. Cioè a tale temperatura 100 gr. di benzolo disciolgono circa  $350 \text{ cm}^3$  di anidride carbonica.

*Soluzioni di gas acetilene in benzolo.* — Il gas acetilene si scioglie poco nell'acqua; inoltre, essendo piccola la costante crioscopica di questo solvente, si ottiene un abbassamento del punto di congelazione della soluzione acquosa satura di soli 8 centesimi di grado circa. Non si poteva quindi fare, in questo solvente, uno studio completo a diverse concentrazioni; all'uopo si presta bene invece il benzolo.

Per determinare la concentrazione della soluzione benzolica, dopo varie prove, abbiamo scelto il metodo seguente: nella provetta crioscopica, dopo letta la temperatura e scacciato il gas sovrastante al liquido, introducevamo soluzione concentrata di cloruro racemico ammoniacale, chiudevamo ermeticamente con tappo la provetta e agitavamo fortemente. Raccoglievamo su filtro l'acetiluro di rame, che veniva rapidamente lavato e poi introdotto col filtro nel flaconcino d'un apparecchio Scheibler o Dietrich ed ivi decomposto con acido cloridrico. Il volume d'aria spostato, letto sulla campanella graduata, dopo le necessarie correzioni, forniva il volume d'acetilene messo in libertà. Il metodo dà risultati abbastanza prossimi al vero.

Solvente: *Benzolo*      Gas sciolto: *Acetilene*,  $\text{C}_2\text{H}_2 = 26$ .

	Abbassamento <i>A</i>	Concentrazione p. 100 gr.	Coefficiente	Abbass. mol.	Peso mol. K = 51
I.	1,40	0,608	2,30	59,80	22,1
II	1,44	0,603	2,38	61,88	21,3
III.	1,11	0,590	1,88	48,88	27,1
IV.	0,99	0,370	2,60	67,60	19,0
V.	0,86	0,390	2,20	57,20	23,1
VI.	0,61	0,301	2,02	52,52	25,2
VII.	0,72	0,403	1,78	46,28	28,5
VIII.	0,305	0,165	1,85	48,10	27,5

Le oscillazioni intorno al valore teorico della costante sono qui anche più forti che nel caso precedente e la ragione fu già detta. Il valore medio della costante risulta 55,3 e quello del peso molecolare 24,2: ci sembra quindi di essere autorizzati a ritenere che l'acetilene si scioglie in benzolo con peso molecolare corrispondente alla formola  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

*Determinazione dell'assorbimento di gas in liquidi congelabili, per mezzo della crioscopia.* — Abbiamo già trovato che 100 gr. di benzolo, alla temperatura di congelamento, disciolgono circa  $350 \text{ cm}^3$  di anidride carbo-

nica. Dagli abbassamenti termometrici cagionati dall'acetilene nell'acqua e nel benzolo, possiamo del pari stabilire la solubilità di questo gas in detti solventi. Generalizzando adunque, quando si sappia che il gas si discioglie in un liquido qualsiasi con peso molecolare teorico (ciò che avverrà nel maggior numero dei casi), dalla lettura dell'abbassamento massimo, prodotto dal gas nel punto di congelamento del liquido, sarà facile dedurre la concentrazione della soluzione e quindi la solubilità del gas, mediante la formola:

$$c = \frac{m\Delta}{K},$$

nella quale  $m$  è il peso molecolare del gas,  $\Delta$  l'abbassamento osservato e  $K$  la costante crioscopica del solvente. Qualora poi il gas si polimerizzasse o dissociasse, basterebbe sostituire al valore di  $m$  teorico quello che è in realtà. In genere poi, se le solubilità trovate per questa via, non corrispondessero a quelle determinate con gli altri metodi che la fisica insegna, si potrà ritenere d'essere in presenza di un'anomalia crioscopica dovuta a dissociazione, polimerizzazione, formazione di soluzione solida o combinazioni diverse.

Il metodo che noi proponiamo sarà applicabile in quei casi nei quali i solventi che s'impiegano hanno forti costanti crioscopiche; allora, per poco che i gas sian solubili in essi, otterremo abbassamenti termometrici misurabili con grande esattezza. Si sa del resto che l'assorbimento dei gas nei diversi solventi era, fino a poco tempo fa, un argomento poco conosciuto e poco studiato: solo per le solubilità in acqua e alcool abbiamo le estese ricerche di Bunsen e Carius, corrette in seguito da Muller-Lubarsch ed altri: e molte indagini furono eseguite intorno all'assorbimento di gas in soluzioni acquose saline ed in miscele (Setschenow, Steiner, Gordon ecc.) ma anche recentemente G. Just<sup>(1)</sup> e M. Levi<sup>(2)</sup> lamentavano a ragione la mancanza di dati sulla solubilità di gas nei solventi organici. Essi, di fatto, con due lavori apparsi quasi contemporaneamente, portarono su questo argomento un pregevole contributo sperimentale. Benchè dalle ricerche di Just non siano risultate conclusioni importanti (giacchè solo pel  $\text{CO}_2$  si trovò qualche relazione seriale qualitativa tra la solubilità e la costituzione dei solventi), è certo che queste determinazioni di solubilità presentano tutte un grande interesse per la stechiometria, ed è bene che il vasto campo sia oggetto di ricerche sistematiche e numerose: ed a questo intento può contribuire in molti casi il metodo da noi proposto. Per tanto, pur riserbando il compito di più estese e precisate determinazioni a prossimi studi su molti gas, abbiamo stabilito i massimi abbassamenti causati dall'acetilene, dall'acido carbonico, dal gas solfidrico, dal protossido d'azoto, in acqua, benzolo bromoformio,

(1) G. Just, Zeit f. phys. Chemie 1901, vol. 37, pag. 354.

(2) M. G. Levi, Gazz. chimica ital. anno XXI, 1901, parte II, pag. 513.

acetofenone, acido acetico, acido formico. Abbiamo trovato, p. es., che facendo passare in acetofenone, in prossimità del suo punto di congelamento, una corrente di gas acetilene, se ne abbassa il punto di congelamento di 1°,493, dal che si deduce

$$c = 0,693.$$

Nell'acetofenone adunque, alla temperatura di congelamento 169, si disciolgono neppure 7 volumi di gas acetilene. Passando dall'acetone (solubilità 31 volumi), all'acetofenone, si ha una forte diminuzione nella solubilità dell'acetilene. Questo gas si discioglie più nell'acido acetico, che nel formico; laddove per il CO<sup>2</sup>, secondo Just, si ha una diminuzione di solubilità col crescere del peso molecolare del solvente.

Riassumiamo nella seguente tabella, i nostri risultati numerici:

Solventi	Costanti K	T. di congela- mento	Gas solfidrico		Gas carbonico		Acetilene		Protossido d'azoto	
			Abbass. massimo	Concen- trazione	Abbass. massimo	Concen- trazione	Abbass. massimo	Concen- trazione	Abbass. massimo	Concen- trazione
			$A$	$C = \frac{mA}{K}$						
Acqua . . . . .	18,6	0,0	0,395	0,658	0,165	0,350	0,08	0,1118	0,105	0,2483
Benzolo . . . . .	51,0	5,5	quasi nullo	—	0,770	0,664	1,440	0,784	0,725	0,6255
Bromofornio . .	114,0	7,0	" "	—	0,200	0,061	0,581	0,1050	—	—
Acetofenone. . .	56,0	16,0	0,50	0,302	0,560	0,440	1,493	0,697	0,255	0,2003
Acido acetico. .	39,0	15,5	si decompone	—	0,930	1,049	1,048	0,6984	—	—
" formico . . .	28,0	7,5	quasi nullo	—	0,530	0,904	0,402	0,3720	—	—

Per le soluzioni acquose di gas carbonico e di gas solfidrico, nel calcolare  $c$  si tenne conto della lieve dissociazione, ed, in luogo di  $m$  teorico si introdusse nella formula per CO<sup>2</sup>,  $m = 39,5$  e per H<sub>2</sub> S,  $m = 31$ .

In qualcuno dei casi da noi ora studiati è possibile comparare i risultati delle nostre determinazioni con quelli ottenuti dalle misure dei coefficienti d'assorbimento eseguite dai fisici coi consueti metodi: e l'accordo, come si vede dalla seguente tabella, è soddisfacente, benchè manchino i dati per fare tutte le correzioni che a rigore sarebbero necessarie.

				$C = \frac{mA}{K}$	C. dedotto dai coefficienti d'assorbimento.
Gas solfidrico . . . . .	—	solubilità in acqua. . .	—	a 0° 0,658	0,6653 a 0°
" carbonico . . . . .	—	" in acqua. . .	—	a 0° 0,350	0,3524 a 0°

(1)

(1) Dalle tabelle Landolt, 2<sup>a</sup> ediz., pag. 258, si trova per H<sub>2</sub>S,  $\alpha = 4,3706$  (Schönfeld, e per CO<sup>2</sup>, pag. 259,  $\alpha = 1,7967$ .

(1) Dalle tabelle Landolt, pag. 258  $\alpha$  per N<sup>2</sup>O a 0° è = 1,3052 (Carius).

		$C = \frac{mJ}{K}$	C. dedotto dai coefficienti d'assorbimento.
Gas carbonico . . . . .	— solubilità in benzolo . . . . .	a 5° 0,664	0,6640 a 5° <sup>(1)</sup>
" "	— " in ac. acetico — a 15°	1,049	1,0560 a 15° <sup>(2)</sup>
" acetilene . . . . .	— " in acqua. . . . .	a 0° 0,1118	0,1162
" "	— " in benzolo . . . . .	a 6° 0,734	0,523
" "	— " in ac. acetico — a 15°	0,6984	0,662
" protossido d'azoto —	" in acqua. . . . .	a 0° 0,2483	0,2571

} a temperatura ignota <sup>(3)</sup>

**Istologia.** — *Contributo allo studio del tessuto osseo dell'Orthagoriscus.* Nota di FELICE SUPINO, presentata dal Socio G. B. GRASSI.

Lo studio istologico dello scheletro dell'*Orthagoriscus* è stato già da molto tempo oggetto di ricerche per parte di vari autori, però le opinioni disperate che esistono a questo riguardo, mi hanno indotto ad occuparmi di questo argomento, tanto più che per lo studio che io faccio sulla morfologia del cranio dei Teleostei ho avuto occasione di sezionare le ossa di un *Orthagoriscus mola* del quale ho potuto avere un esemplare assai grande. Ma poichè come ho già detto molti sono stati gli autori che si sono occupati di tale argomento e relativamente numerosi sono gli scritti a questo riguardo, io sarò nella mia esposizione assai breve sembrandomi inutile ripetere quanto già altri dissero.

Queckett <sup>(4)</sup> considerava le ossa di *Orthagoriscus* come formate da tes-

(1) Delle esperienze di Just, già citate si ha per CO<sup>2</sup>, in benzolo,  $l$  a 15° = 2,710 e  $l$  a 5° = 2,45 e  $\frac{dl}{dt} = 0,0285$ . Ci siamo serviti di questi numeri per calcolare la solubilità del CO<sup>2</sup> in 100 gr. di benzolo a 5° e, troviamo col dato crioscopico un accordo perfetto.

(2) Anche per questo calcolo si siamo basati sulle esperienze di Just, che dà per CO<sup>2</sup> in ac. acetico a 15°,  $l = 5,614$ . Cioè 100 cm<sup>3</sup>. se ne scioglierebbero gr. 1,11, ed essendo 1,051 (Landolt) la densità dell'acido acetico a 15°, si calcola che 100 gr. ne sciolgono 1,056. In questo, come negli altri casi, mancano gli elementi per fare le correzioni dovute alla variazione di densità delle soluzioni: ma queste non possono essere che molto piccole.

(3) Non trovammo misure esatte di solubilità dell'acetilene in questi liquidi: solo, nell'Ahrens (Acetylen in der Technik), troviamo che 100 vol. di H<sub>2</sub>O ne sciolgono 100 vol., 100 di benzolo 400, e 100 di ac. acetico 600: in base ai quali coefficienti trovammo per C. i valori sopra indicati.

(4) Queckett, *Catalogue of the histological series of the R. College of surgeons of England.* Vol. II.