

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Scarica con il tubo aperto:

Tempo in secondi:	0	15	30	45	60
Deviazione:	8	2	1	03	0

Carica con il tubetto del radio aperto:

Tempo in secondi:	0	15	30	45	60	75	90	105	135	150
Deviazione:	0	40	90	110	120	126	133	135	140	142

Dai risultati ottenuti in queste ricerche mi sembra che si possa concludere che le emanazioni del radio non producono un sensibile aumento nella conducibilità dell'acqua disareata; e che quindi l'aumento osservato dai diversi autori e da me stesso nei liquidi in presenza di gas sia dovuto ad una azione specifica dei gas in essa sciolti. La piccola diminuzione di conducibilità da 1,577 a 1,530 notata nei primi istanti è con ogni probabilità imputabile allo scuotimento meccanico prodotto dal gorgogliamento il quale, come osservai nella Nota precedente, produce infatti un aumento della resistenza dell'acqua.

Mi propongo di estendere queste misure, come avevo già preannunciato nell'altra Nota, all'acetone contenente in soluzione dell'acetilene.

Data la poca conducibilità dell'acetone e la grande solubilità in esso dell'acetilene e la sua debolissima dissociabilità in ioni (esso funziona come acido di straordinaria debolezza come è dimostrato dalla decomponibilità dei suoi sali o carburi), tali misure possono portare a dei risultati non prevedibili sull'influenza esercitata dai gas sciolti nella ionizzazione che producono le emanazioni e le radiazioni del radio.

**Chimica.** — *Sul comportamento crioscopico dei derivati jodilici sciolti in acido formico* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI e MEDARDO MARTINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per alcune ricerche che abbiamo in corso ci occorreva di conoscere esattamente quale fosse il comportamento crioscopico dei derivati jodilici.

Siccome queste sostanze sono a freddo, per la maggior parte, poco solubili o praticamente insolubili negli ordinari solventi, così ricorremmo all'acido formico il quale, sebbene al punto di congelamento le sciogla in piccola misura, può tuttavia servire a determinazioni crioscopiche per alcuni di questi derivati.

A noi non risulta che sieno state fatte finora delle determinazioni di pesi molecolari dei derivati jodilici, perciò queste ricerche potevano essere interessanti anche sotto questo punto di vista.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale, R. Università, Bologna.

Tutte le determinazioni da noi eseguite per ora con alcuni composti jodilici e cioè: jodilbenzolo; o-jodiltoluolo; m-jodiltoluolo; p-jodiltoluolo in acido formico (1) hanno dato valori, pel peso molecolare, inferiori ai teorici come dimostrano i dati che più sotto riportiamo.

L'acido formico adoperato proveniva dalla fabbrica C. A. F. Kahlbaum, era puro e solidificava a  $+7,5^{\circ}$ . Facemmo uso della costante  $K = 27,7$  determinata da Zanninovich-Tessarini (2), ed adottata anche da Bruni e Berti (3). Durante tutto il tempo della determinazione si fece attraversare l'apparecchio da una corrente di aria seccata su acido solforico.

Dei derivati jodilici alcuni furono preparati secondo il metodo Ortoleva (4), altri secondo quello di Willgerodt (5), tutti furono purificati cristallizzandoli ripetutamente dall'acqua.

Ecco i dati:

*Iodilbenzolo p. scomp.*  $210^{\circ}$ ;  $C_6H_5IO_2 = 236,0$

	Concentr. in gr. p. 100 gr. solvente	abbassam.	peso molecol. trovato ( $K = 27,7$ )
1)	0,2993	0,04	207,3
2)	0,8628	0,11	217,3

*o-Iodiltoluolo p. scomp.*  $210^{\circ}$ ;  $C_7H_7IO_2 = 250,0$

1)	0,3966	0,06	183,1
2)	0,8148	0,12	188,1
3)	1,188	0,18	182,9

*m-Iodiltoluolo p. scomp.*  $220^{\circ}$ ;  $C_7H_7IO_2 = 250$

	Concentr. in gr. p. 100 gr. solvente	abbassam.	peso molecol. trovato ( $K = 27,7$ )
1)	0,4509	0,07	178,4
2)	1,0360	0,14	205,0
3)	1,5400	0,21	203,1
4)	0,5989	0,08	207,4
5)	1,1430	0,15	211,0
6)	1,6480	0,21	217,4

(1) Volevamo anche studiare il comportamento del p-jodilanisolo e per prepararlo già avevamo ottenuto il relativo bicloruro di p-jodosoanisolo, ma nel filtrarlo si scompose con violento sviluppo di acido cloridrico e fusione della massa. Sebbene dalla letteratura appaia che questi composti clorurati sono poco stabili, tendendo il cloro a passare nel nucleo, crediamo che una scomposizione così violenta non sia ancora stata notata. Si noti però che Liebrecht per quanto noi conosciamo dal resoconto del Central-Blatt (1905, II, 183) fa osservare che i rispettivi bicloruri del p-jodosoanisolo e p-jodosofenetolo hanno grande tendenza a subire una trasposizione del cloro nel nucleo.

(2) Gazz. Ch. It., 1896, I, 311.

(3) Ved. in seguito.

(4) Gazz. Ch. It., 1900, II, 1.

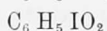
(5) Ber. d. Ch. Ges., 1892, II, 3494; 1893, I, 357.

*p*-Iodiltoluolo *p. scomp.* 225°;  $C_7H_7IO_2 = 250$

1)	0,9566	0,12	220,8
2)	1,0330	0,13	220,1
3)	1,1910	0,15	219,9

Come debba interpretarsi il fenomeno non si può per ora dire, occorrendo altre ricerche più estese che noi intendiamo di intraprendere.

Tuttavia la spiegazione che ci pare possa subito addursi è che si tratti di un fenomeno di dissociazione, ed a questa interpretazione siamo tanto più facilmente condotti se compariamo i nostri risultati con quelli interessanti che Bruni <sup>(1)</sup> illustrò in questo Laboratorio a proposito del comportamento crioscopico dei nitroderivati aromatici sciolti pure in acido formico. Data la grande analogia di struttura tra derivati nitrici e derivati jodilici



è assai probabile che si tratti nell'un caso e nell'altro dello stesso fenomeno.

Noi non abbiamo ancora potuto accertare, poichè siamo all'inizio di questo studio, se anche per i composti jodilici sia necessaria la presenza di almeno un atomo di idrogeno libero nel nucleo perchè la dissociazione avvenga, nè abbiamo ancora stabilite determinazioni con altri solventi per vedere se veramente il fenomeno stia in dipendenza della costante dielettrica del solvente. Ci pare però fin d'ora che la risoluzione di questi quesiti possa presentare difficoltà pratiche, specialmente per la scelta dei solventi. Anzi a questo riguardo possiamo far notare che alcuni tentativi fatti, per via ebullioscopica, con piridina (che non è dissociante) e jodilbenzolo non poterono essere proseguiti perchè il derivato jodilico stenta molto a sciogliersi in piridina, e poi agisce tosto su questa colorandola più o meno in giallo-bruno, segno evidente di decomposizione. In acetone ed in alcool etilico (due solventi che hanno la costante dielettrica abbastanza piccola) i composti jodilici sono praticamente insolubili alla ebollizione, inoltre per l'alcool etilico vi è da temere l'azione ossidante del gruppo —  $IO_2$ .

Noi non crediamo che il fenomeno sia dovuto ad una reazione tra solvente e corpo sciolto, poichè, come risulta anche dalla letteratura <sup>(2)</sup>, i derivati jodilici possono riottenersi cristallizzati dall'acido formico, dimostrando così di comportarsi anche in questo ben diversamente dai corrispondenti jodosoderivati, i quali scompaiono l'acido formico <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Gazz. Ch. It., 1900, II, 76, 317.

<sup>(2)</sup> Willgerodt, Ber. d. Ch. Ges. 1892, II, 3494.

<sup>(3)</sup> Willgerodt, idem.

Si potrebbe forse anche prendere in considerazione l'ipotesi, già emessa da Bruni pei nitroderivati aromatici, della formazione di composti tra l'acido formico ed il corpo sciolto, composti che alla loro volta sarebbero dissociabili; ma questo non ci pare probabile.

Abbiamo però voluto vedere fin d'ora se sul valore del peso molecolare avesse influenza il tempo.

Per premunirci dalla umidità adattammo ad una provetta (senza tubulatura laterale e nella quale veniva pesato il solvente), un tappo a tre fori: per un foro passava il termometro, per un altro un tubetto di vetro che permetteva di manovrare l'agitatore di platino; a questo tubetto era saldamente legato un tubetto di gomma, chiuso ad un capo, che rivestiva completamente tutta la parte dell'agitatore sporgente fuori della provetta crioscopica e permetteva di servirci del medesimo in virtù della sua elasticità.

Nel terzo foro veniva sospeso un tubetto tarato contenente la sostanza da studiarsi, la quale poteva essere mandata nel solvente facendo cadere il tubetto con bacchettina di vetro a perfetta tenuta. Tutto il tappo venne poi rivestito di un buon strato di paraffina.

Dopo aver così preparato l'apparecchio si lasciò a sè per un'ora perchè l'umidità eventualmente racchiusa venisse assorbita dall'acido formico, indi si determinò la temperatura di congelamento del solvente ( $T_0$ ) ripetendo tale lettura ad intervalli di tempo (vedi tavola). Finalmente quando si ritenne opportuno si introdusse la sostanza; appena questa fu sciolta si determinò la temperatura di congelamento ( $T_1$ ) che venne ripetuta dopo 24 ore e 48 ore.

Durata della osservazione	Variazione del $T_0$ col tempo (prova in bianco)	Variazione del $T_1$ col tempo
4 ore	0.01	—
24 "	0.04	0.05
48 "	0.10	0.08
72 "	0.15	—
120 "	0.23	—

I numeri riportati nella tavola, confrontati con quelli ottenuti nella relativa prova in bianco dimostrano che non vi ha influenza il tempo.

**Meteorologia.** — *La piovosità a Roma.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.