

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



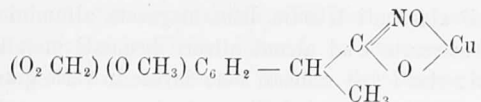
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

vato ripetutamente su filtro e seccato nel vuoto sino a costanza di peso, dà numeri che conducono alla formola:



gr. 0,3520 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto misurati a 12° e 745,5 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11} H_{11} N Cu O_3$	Trovato
N = 4,65	5,12

Allorquando si ossida l'isomiristicina in soluzione alcoolica si ha una rilevante formazione di acetale, analogamente a quanto ebbe ad osservare Bougault nell'ossidazione dell'isosafrolo, e perciò anche in questo caso è consigliabile di preparare l'aldeide idratropica ossidando l'isomiristicina sciolta in etere saturo di acqua. Risulta così confermato anche per mezzo di questo reattivo che nella miristicina e nella isomiristicina si contengono rispettivamente una catena laterale allilica e propenilica, conformemente a quanto ha dimostrato uno di noi in due memorie precedenti, servendosi dell'azione dell'acido picrico, dell'acido nitroso e dall'acetato mercurico.

Chimica. — *Il Fencone in ebullioscopia* (1). Nota di E. RIMINI e F. OLIVARI presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Sulla grandezza molecolare degli elementi e dei composti inorganici in solventi organici si posseggono oggigiorno numerose ricerche sperimentali. Le prime determinazioni riferentesi ai metalloidi bromo, jodio, solfo e fosforo eseguite da Paternò e Nasini (2) e ripetute in seguito da Beckmann (3), I. Biltz (4), Hertz (5) e da altri dimostrarono in modo indubbio che ad essi spettano le formole molecolari Br_2 , I_2 , S_8 e P_4 .

In seguito alle ricerche sulla grandezza molecolare dei sali, intraprese da Beckmann (6) in soluzione alcolica, da Werner (7) in piridina, piperidina,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

(2) Rend. Accad. Lincei (4) 1888, t. IV, pag. 782.

(3) Z. f. physik. Chem., 1895, XVII pag. 107.

(4) Z. f. physik. Chem., 1888, t. II, pag. 920.

(5) Z. f. physik. Chem., 1890, t. IV, pag. 686.

(6) Z. f. physik. Chem., t. VI, pag. 437.

(7) Z. f. anorg. Chem., t. XV, pag. 1.

solfuro di metile, solfuro di etile e in benzonitrile, da Lespieau⁽¹⁾ in etere, da Castoro⁽²⁾ in uretano, da Garelli e Bassani⁽³⁾ in ioduro di metilene; risultò che ai sali alogenati di sodio, litio, magnesio, alluminio, ferro, piombo, stagno, cadmio, mercurio e ad alcuni nitrati di questi metalli corrispondono formule semplici; che i sali rameosi sono invece in vario grado polimerizzati e che tutti i composti alogenati dell'argento hanno peso molecolare doppio. Il cloruro di zinco in etere, il cloruro di cobalto e il cloruro rameico in uretano sono associati mentre si comportano in modo normale in altri solventi.

Recentemente Harry C. Jones⁽⁴⁾ ripetendo le esperienze di Dutoit e Friederich⁽⁵⁾, e Walden e Centnerszwer⁽⁶⁾ nella revisione di un lavoro di Schroeder⁽⁷⁾ posero in rilievo il fatto che molti elettroliti forti, quali i sali alcalini e il nitrato d'argento, in solventi organici di medio potere dissociante (acetone, piridina) hanno pesi molecolari anche superiori ai teorici il che si spiegherebbe ammettendo una dissociazione e polimerizzazione simultanee oppure l'ipotesi della idratazione formulata da Jones e Getman⁽⁸⁾.

Meritano altresì menzione le osservazioni di Ramsay⁽⁹⁾ sul peso molecolare dell'ipozotide in acido acetico e di W. Biltz⁽¹⁰⁾ su quello dell'anidride arseniosa in nitrobenzolo, in base alle quali venne stabilita la formola doppia per entrambi questi corpi.

Allo scopo di portare un contributo alla conoscenza della grandezza molecolare di alcuni corpi inorganici, abbiamo studiato un nuovo solvente ebullioscopico, il fencone, che per le sue notevoli proprietà solventi rispetto ad alcuni elementi metalloidici e sali alogenati; per la sua inalterabilità e soprattutto per la sua elevata costante d'innalzamento molecolare si presta assai bene a misure di grande precisione.

Le determinazioni vennero eseguite in un comune apparecchio di Beckmann con mantello di porcellana; la parte immersa della provetta ebullioscopica fu isolata con carta d'amianto per impedire il sopriscaldamento del solvente, e il termometro protetto dal calore irradiato per evitare oscillazioni, talvolta non trascurabili, alla colonna di mercurio⁽¹¹⁾; e poichè le misure furono fatte in serie, gl'innalzamenti furono corretti tenendo conto della variazione di pressione.

(1) C. R., t. CXXV, pag. 1094.

(2) Gazz. Ch. It., t. XXVIII, pag. 317.

(3) Gazz. Ch. It., t. XXXI, parte 1^a.

(4) Chem. C. Blatt, 1902, I, pag. 450.

(5) Bull. Soc. Chim., Paris 19, pag. 334.

(6) Z. f. physik. Chem., 55, pag. 321.

(7) Z. f. anorg. Chem., 44, pag. 1.

(8) Z. f. physik. Chem., 46, pag. 244; 49, pag. 385.

(9) Z. f. physik. Chem., 4, pag. 441 (1889).

(10) Z. f. physik. Chem., t. 19, pag. 425 (1896).

(11) Buchmann e Dzewonski, Bull. Soc. Chim., Paris 29, pag. 386.

Tanto per determinare la costante d'innalzamento molecolare, quanto per le altre ricerche, cui si riferisce la presente Nota, furono impiegate sostanze chimicamente pure ad elevato punto di ebollizione e previamente essicate. Il fencone, ripetutamente purificato, secondo le norme suggerite dal Wallach (1), era stabile al permanganato e bolliva esattamente a 192.5° (corr.)

Antracene C₁₄H₁₀ = 178 PE = 360°

Solvente	Sostanza	Conc %	<i>d</i>	<i>k</i>
gr. 18,19	0,2238	1,23	0,42	60,7
"	0,4521	2,49	0,84	60,2
"	0,6412	3,53	1,182	59,7
gr. 16,73	0,1553	0,93	0,30	57,4
"	0,3512	2,10	0,64	54,2
"	0,5850	3,50	1,06	54,1
gr. 16,33	0,2025	1,24	0,405	58
"	0,3633	2,23	0,72	57,5
"	0,5156	3,16	1,02	57,4

media: 57,8

Carbazolo C₁₂H₉N = 167 PE = 355°

gr. 19,46	0,2189	1,12	0,435	64,5
"	0,4296	2,21	0,837	63,1
"	0,6596	3,39	1,252	61,7

media: 63,1

Antrachinone C₁₄H₈O₂ = 208 PE = 380°

gr. 17,70	0,1907	1,08	0,315	60,8
"	0,3949	2,23	0,645	60,3
"	0,5660	3,20	0,885	57,8
"	0,7332	4,15	1,16	58,2

media: 59,3

Benzile C₁₄H₁₀O₂ = 210 PE = 347°

gr. 18,62	0,1428	0,77	0,225	61,5
"	0,2724	1,46	0,435	62,4
"	0,4361	2,35	0,66	59,1

media: 61,0

(1) Liebig's Annalen, 263, pag. 131.

Come risulta dalle soprariportate tabelle la media dei valori trovati è $k = 59,4$ costante notevole per un solvente ebullioscopico, prossima a quella di altri terpenoni Mentone ($k = 62,5$) e Canfora ($k = 58,5$). Applicando la formola empirica di Trouton-Schiff: $k = 0,00096 \cdot T \times M$ in cui T rappresenta la temperatura assoluta di ebollizione del solvente ed M il suo peso molecolare, si ricaverebbe $k = 67,9$.

Sostituendo nella formola di Arrhenius $w = 0,02 \frac{T^2}{k}$ il valore sperimentalmente trovato per k ne risulta per il fencone un calore latente di vaporizzazione pressochè eguale a 73 Cal.

Data la natura chetonica del fencone ed il suo elevato punto di ebollizione, è presumibile che i composti ossidrilati presentino fenomeni di associazione molecolare trascurabili e perciò, anzichè estenderne in questo senso lo studio, approfittando del suo potere solvente, abbiamo determinato il peso molecolare dei seguenti corpi inorganici: S, As_2O_3 , AsI_3 , SbI_3 , BiI_3 , $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 .

Nelle tabelle che seguono sono riassunte le misure eseguite:

Solfo $S_8 = 256$ PE = 440°

Solvente	Sostanza	conc %	Δ	PM
gr. 17,64	0,1388	0,79	0,16	292
"	0,2672	1,51	0,322	280
"	0,4387	2,49	0,61	242
gr. 20,28	0,1245	0,61	0,14	261
"	0,2730	1,35	0,312	256
"	0,3994	1,97	0,435	269

media: 266

Anidride arseniosa $As_4O_6 = 396$

gr. 19,08	0,0895	0,47	0,075	371
gr. 18,25	0,0741	0,41	0,06	402

media: 386

Triioduro d'arsenico $AsI_3 = 456$ PE = 394°-414°

gr. 19,66	0,1974	1,005	0,135	442
"	0,3724	1,89	0,235	479
"	0,6284	3,20	0,415	457

media: 459

Triioduro d'antimonio $Sb I_3 = 501$ PE = 400°

gr. 16,17	0,2926	1,81	0,215	500
"	0,5806	3,29	0,388	503
"	0,7110	4,40	0,525	498
				media: 500

Triioduro di bismuto $Bi I_3 = 589$ PF = 439°

gr. 17,48	0,1045	0,60	0,06	593
"	0,2252	1,29	0,128	599
				media: 596

Cloruro mercurico $Hg Cl_2 = 271$ PE = 303°

gr. 17,75	0,1982	1,12	0,22	275
"	0,3300	1,86	0,35	274
"	1,6100	9,07	1,91	282
				media: 277

Bromuro mercurico $Hg Br_2 = 360$ PE = 319°

gr. 19,20	0,1952	1,02	0,17	355
"	0,4015	2,09	0,348	357
"	0,5608	2,92	0,475	365
"	1,2401	6,47	1,04	369
				media: 362

Ioduro mercurico $Hg I_2 = 454$ PE = 349°

gr. 17,56	0,1608	0,92	0,12	453
"	0,4621	2,63	0,34	460
"	0,6751	3,85	0,502	455
"	0,8698	4,95	0,642	458
				media: 456

I valori ottenuti per lo zolfo confermano la formola S_8 benchè recentemente Popoff (1) sperimentando in dimetilanilina e benzolo abbia trovato come valore normale S_8 e Timofeieff (2) in soluzione cloroformica S_8 ed in benzolo valori oscillanti fra S_8 e S_{10} .

La determinazione del peso molecolare dell'anidride arseniosa coi metodi osmotici fu eseguita, a quanto ci consta, solo da Biltz ebullioscopicamente in nitrobenzolo: i nostri risultati in accordo a quelli di questo autore conducono alla formola doppia $As_4 O_6$, formola alla quale si pervenne altresì

(1) Chem. C. Blatt, 1903, II, pag. 1265.

(2) Chem. C. Blatt, 1903, II, pag. 1266.

per mezzo della densità di vapore. La poca solubilità della sostanza non ci ha permesso di oltrepassare la concentrazione del 0,47 %.

Gli ioduri di arsenico e degli altri elementi di questo gruppo, antimonio e bismuto, sono invece monomolecolari: le loro soluzioni resistono ad una ebollizione prolungata e non liberano jodio come si può controllare colla salda d'amido.

E del pari hanno peso molecolare normale i sali alogenati di mercurio corrispondentemente alle determinazioni eseguite in altri solventi: merita peraltro di esser notata la loro solubilità in fencone la quale aumenta dal ioduro al cloruro; il cianuro al contrario è quasi completamente insolubile.

Anche lo I, il Br, il P e moltissimi joduri e bromuri, massime se metalloidici, sono solubili in fencone (Sn I_4 , $\text{S}_2 \text{I}_2$, Al I_3 ecc.) ciononostante il loro studio non è effettuabile perchè o la sostanza agisce chimicamente sul solvente od ha una tensione di vapore non trascurabile a 192° , oppure pur possedendo un punto di ebollizione sufficientemente elevato, tuttavia finisce col decomporsi per prolungato riscaldamento della soluzione.

Biologia. — *Contributo allo studio dell'ibridismo negli Uccelli.* Nota di ALESSANDRO GHIGI, presentata dal Socio C. EMERY.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia. — *Ricerche sperimentali sull'origine dei plasmacociti* ⁽¹⁾ (*Plasmazellen*) ⁽²⁾. Nota del dott. UGO CERLETTI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Dacchè il Nissl ebbe dimostrato che la principale caratteristica del quadro istopatologico della paralisi progressiva è la infiltrazione di plasmacociti nelle guaine linfatiche perivasali di tutta la corteccia cerebrale, e, in seguito, lo Schroeder ebbe a riscontrare gli stessi infiltrati di plasmacociti intorno ai vasi del midollo spinale nei tabetici, anche da parte degli psichiatri e dei neurologi si è dato opera a studiare cotesti elementi cellulari, circa i

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia patologica della R. Clinica Psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

⁽²⁾ Giustamente il Veratti non ammette la traduzione italiana di *Plasmazellen* in *cellule plasmatiche* « questa locuzione essendo ormai prevalentemente usata per indicare le cellule di Waldeyer » e neppure approva la traduzione letterale in *plasmacellule* « come poco conforme alle leggi sulla composizione delle parole nella nostra lingua ».