

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Dai precedenti cicli, e da altri ottenuti con campi più o meno intensi, risulta che una magnetizzazione longitudinale ha per effetto di aumentare l'inclinazione sull'asse delle ascisse della curva che chiude il ciclo magnetico per torsione d'un filo di ferro; e perciò il detector magneto-elastico è più sensibile alle onde elettro-magnetiche quando il fascio di fili di ferro è magnetizzato longitudinalmente per mezzo di una corrente che generi un campo risultante più intenso del campo terrestre.

In un prossimo lavoro studierò come varia la sensibilità del detector magneto-elastico col variare della magnetizzazione longitudinale del filo di ferro.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati. (Equilibrio nel sistema fenolo-cicloesano)* ⁽¹⁾. Nota di L. MASCARELLI e U. PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Già nella Nota precedente ⁽²⁾ accennammo all'interesse speciale che presentava la coppia fenolo-cicloesano, di cui avevamo cominciato lo studio, perchè, come vedremo, l'equilibrio che si stabilisce fra questi due corpi conferma l'ipotesi, allora enunciata, che il formarsi di soluzione solida, quando si sciogla il composto aromatico nel relativo esaidrogenato e non viceversa, dipenda da un fenomeno di isodimorfismo.

Diamo anzitutto i dati numerici (tav. I) coi quali costruimmo la curva di congelamento del sistema fenolo-cicloesano (fig. 1, I). I valori relativi al ramo sul quale il cicloesano si separa come fase solida sono, per le ragioni esposte (l. c.), solo approssimativi: li potemmo ottenere operando d'inverno in condizioni favorevoli di temperatura (conservando a lungo la miscela a temperatura prossima al suo punto di fusione); potemmo così osservare il tratto nel quale il termometro rallentava nella discesa in modo sensibile. Queste letture erano abbastanza concordanti.

Il fenolo adoperato era quello sintetico di Kahlbaum, dopo purificazione solidificava a 40°,7 e bolliva a 183°; il cicloesano proveniva dalla fabbrica Poulenc Frères di Parigi; dopo purificazione mediante trattamento con bisolfito sodico solidificava a 20° e bolliva a 161°.

Le esperienze vennero fatte con termometro Beckmann diviso in decimi di grado; per le basse temperature vennero usati miscugli frigoriferi di ghiaccio e sale oppure di anidride carbonica solida ed etere. Usammo poi ogni precauzione per premunirci dalla umidità.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 1907; II, 567.

TAVOLA I

Numero d'ordine	Fenolo gr.	Cicloesano gr.	Concentrazione in gr. per 100 gr. miscela		Temperatura °
			fenolo	cicloesano	
0	8.695	0	100.00	0	40.7
1	—	0.6333	93.21	6.79	35.4
2	—	1.1106	88.68	11.32	31.1
3	—	1.4976	85.30	14.70	27.7
4	9.495	2.0560	82.20	17.80	23.4
5	—	2.4737	79.33	20.67	19.5
6	3.956	1.2360	76.19	23.81	19.6
7	—	1.4523	73.15	26.85	19.8
8	—	1.6681	70.34	29.66	19.8
9	—	1.8113	68.59	31.41	19.4
10	—	1.9487	66.99	33.01	19.4
11	—	2.2032	64.23	35.77	18.6
12	3.055	2.1205	59.03	40.97	16.2
13	—	2.4910	55.09	44.91	14.4
14	—	2.9022	51.29	48.71	11.6
15	2.360	2.7954	45.81	54.19	4.3
16	1.220	1.7523	41.04	58.96	— 1.6
17	—	2.0409	37.41	62.59	— 6.8
18	—	2.5346	32.49	67.51	— 16.8
19	—	2.9800	29.05	70.95	— 25.3
20	—	3.5220	25.73	74.27	— 34.3
21	0.2387	2.743	8.01	91.99	— 24.0
22	0.1024	—	3.58	96.42	+ 1.4
23	0.00	—	0	100.00	+ 20.0

Il tratto di curva prima della concentrazione quinta è normale, come si può vedere dal calcolo dei pesi molecolari, e fino a quella concentrazione si nota che le letture sono nette e che la massa cristallizzando diventa dura conservando sempre il color bianco e l'aspetto che aveva nel caso del fenolo puro. Dopo la quinta concentrazione la massa che gela si fa pastosa, i cristalli diventano minuti e traslucidi e la curva prende l'andamento indicato nella figura.

Fra le concentrazioni 20-21 non si poterono fare letture perchè la miscela gelava a temperatura troppo bassa.

Rimaneva dubbio se il tratto di curva compreso fra le concentrazioni 5-12 passasse per un massimo; perciò rifacemmo le determinazioni con un

termometro Beckmann diviso in centesimi di grado. I dati sperimentali che ci permisero di costruire la curva della fig. 2 verranno riportati in altro luogo.

Da questa appare che realmente si ha un massimo. Si potrebbe quindi credere, che fra le concentrazioni 5-20 si separi un prodotto d'addizione fra

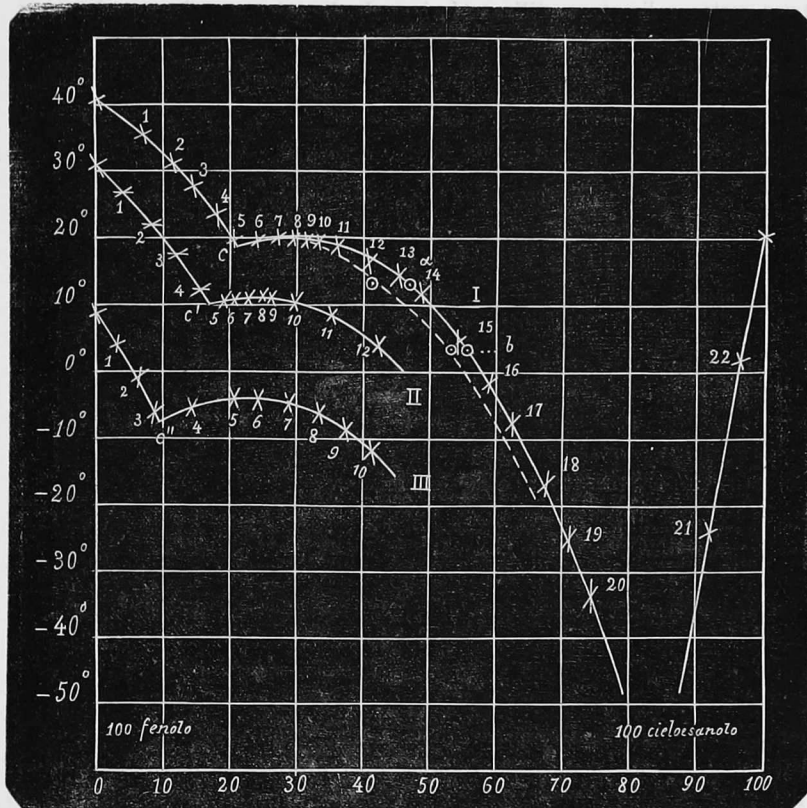


FIG. 1.

i due componenti, il quale avrebbe il punto di fusione alla temperatura di circa 20°, ma la composizione complessa che si ricava dalla posizione del massimo (tra le concentrazioni 6-9) e le considerazioni sulla natura chimica dei due componenti rendevano poco verosimile la sua esistenza. Preveva perciò di escludere subito la formazione di un prodotto d'addizione.

Dalla teoria degli equilibri in sistemi ternari si ricava che il massimo di una curva di congelamento spettante ad un composto non si sposta se le

determinazioni dei punti di solidificazione si fanno in presenza di una terza sostanza, che soddisfi alle condizioni: di non reagire con nessuno dei componenti il sistema binario, di non essere solubile allo stato solido in nessuno di essi e di dare in tutti i rapporti miscele liquide omogenee. L'uso di una terza sostanza nello studio di alcuni equilibri aveva già dato ad uno di noi ⁽¹⁾ buoni risultati. Applicammo anche ora questo metodo usando come terza sostanza l'uretano etilico. Al riguardo dimostrammo che esso ha comportamento normale col fenolo, sia determinando a piccole concentrazioni il peso molecolare dell'uretano in fenolo, sia studiando l'intera curva di conge-

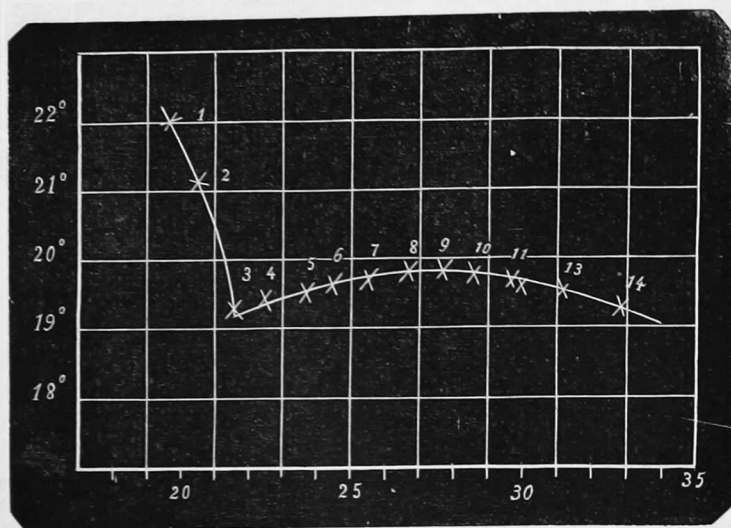


FIG. 2.

lamento del sistema binario. I valori trovati pel peso molecolare e quelli riferentisi alla curva sono qui tralasciati per brevità. Le misure riguardanti il sistema cicloesano-uretano non poterono farsi per la solita ragione, però questo non aveva per noi grande importanza, perchè il nostro campo di studio era distante dalla regione in cui esiste come fase solida il cicloesano.

Le determinazioni vennero fatte in modo che l'uretano fosse presente in quantità sempre costante rispetto alla miscela ternaria, ciò che permette di percorrere (secondo la rappresentazione diagrammatica triangolare di Roozeboom ⁽²⁾) una via parallela alla faccia del prisma su cui si rappresenta l'equilibrio binario tra fenolo e cicloesano. Facemmo due serie di determinazioni; coi valori ottenuti (che pubblicheremo in altro luogo) costruiamo

⁽¹⁾ Mascarelli, Rendic. R. Accad. Lincei, 1908, I, 29.

⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch. 1894, 15, 147.

le curve II e III della fig. 1: la II si riferisce a miscele contenenti il 10 per cento di uretano rispetto alla miscela totale, la III il 25 per cento. In esse si osserva che il massimo della curva viene sensibilmente spostato verso l'asse delle ordinate, ciò che non potrebbe succedere nel caso che esso corrispondesse ad un prodotto d'addizione tra fenolo e cicloesano.

Esclusa così la separazione come fase solida di un prodotto d'addizione bisognava ammettere che l'andamento speciale della curva fosse dovuto all'intervento di una nuova forma del fenolo e che questa seconda forma potesse manifestarsi solo in presenza di una certa quantità di cicloesano: questa proprietà del cicloesano doveva dipendere da un fenomeno di isomorfismo fra cicloesano e l'altra forma del fenolo. Si trattava quindi di dimostrare che in quel tratto della curva la fase che si va separando è costituita da una soluzione solida dei due componenti. La composizione di questa fase solida venne stabilita col metodo van Bijlert ⁽¹⁾ usando come terza sostanza il benzile [già dimostrato normale in fenolo da Bruni ⁽²⁾] e separando i primi cristalli coll'apparecchio adoperato da Garelli e Ferratini ⁽³⁾.

Il procedimento nell'analisi era il seguente: la massa cristallina separata alla temperatura voluta veniva pesata, indi dibattuta con molta acqua in modo da sciogliere completamente il fenolo ed il cicloesano; il benzile, che è insolubile in acqua, veniva raccolto su filtro tarato dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, nella soluzione acquosa dosavamo il fenolo e per differenza avevamo la quantità di cicloesano. In questo modo possedevamo tutti i dati per calcolare la composizione dei cristalli.

Incontrammo alcune difficoltà pel dosaggio del fenolo, poichè la presenza del cicloesano rendeva inapplicabili i metodi di titolazione ritenuti più esatti: nei metodi di Küster ⁽⁴⁾, di Messinger e Vortmann ⁽⁵⁾, di Toscher ⁽⁶⁾ si usano reattivi che agiscono anche sul cicloesano.

Trovammo conveniente seguire il metodo di Landolt ⁽⁷⁾ precipitando però il fenolo con bromo nascente secondo le indicazioni di Küster (l. c.). Accertammo col dosamento del bromo nel precipitato ottenuto in quelle condizioni, che esso ha la composizione del bromotribromofenolo $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$ (p. f. 119°) e con alcune prove in bianco che tale metodo serviva al caso. Era necessario stabilire la composizione del bromoderivato poichè, come

⁽¹⁾ Zeit. f. phys. Ch. 8, 343.

⁽²⁾ Gazz. ch. it. 1898, I, 254.

⁽³⁾ Gazz. ch. it. 1892, II, 260.

⁽⁴⁾ Berich. d. deut. Ch. Gesell. 27, 328.

⁽⁵⁾ Id. id. 23, 2753.

⁽⁶⁾ Pharm. Journal, 1901, N. 1602.

⁽⁷⁾ Berich. d. deutsch. Ch. Gesell. 1871, 770.

appare dalla letteratura, esso può avere composizione diversa variando anche leggermente le condizioni di precipitazione ⁽¹⁾.

Facemmo due determinazioni.

ESPERIENZA I.

Si riferisce al punto *a* della curva I fig. 1 (concentrazione 46.9 di cicloesano per 100 gr. di miscela fenolo-cicloesano):

Composizione della soluzione iniziale:

fenolo	gr. 6.7490
cicloesano	» 5.9579
benzile	» 0.3858

Peso della massa cristallina separata. » 3.5803
in questa:

fenolo	» 1.9940
benzile	» 0.0382
fenolo dell'acqua madre corrispondente al benzile trovato	» 0.5226
fenolo della soluzione solida	» 1.4714
cicloesano dell'acqua madre corrispondente al benzile trovato	» 0.4846
cicloesano della soluzione solida	» 1.0635

Quindi i cristalli hanno la composizione:

fenolo	» 1.4714
cicloesano	» 1.0635

cioè la soluzione solida contiene il 41.95 di cicloesano per 100 di miscela fenolo-cicloesano.

ESPERIENZA II.

Si riferisce al punto *b* della curva I fig. 1 (concentrazione 55.99 di cicloesano per 100 di miscela fenolo-cicloesano):

Composizione della soluzione iniziale:

fenolo	gr. 6.0871
cicloesano	» 7.7431
benzile	» 0.4002

⁽¹⁾ I dati analitici che si riferiscono a questo dosamento verranno pubblicati per esteso nella Gazzetta Chimica.

Peso della massa cristallina separata.	»	1.9415
in questa:		
fenolo	»	0.8493
benzile	»	0.0379
fenolo dell'acqua madre corrispondente al		
benzile trovato	»	0.5479
fenolo della soluzione solida	»	0.3014
cicloesano lo dell'acqua madre corrispondente		
al benzile trovato	»	0.6997
cicloesano lo della soluzione solida	»	0.3546

Quindi i cristalli hanno la composizione:

fenolo	»	0.3014
cicloesano lo	»	0.3546

cioè la soluzione solida contiene il 54.05 di cicloesano lo per 100 di miscela fenolo-cicloesano lo.

In questo modo rimane pienamente dimostrato che oltre la concentrazione 5 nella curva I si separa una soluzione solida tra fenolo e cicloesano lo.

Coi dati delle due esperienze fu costruita la curva coniugata a quella di congelamento.

Non potemmo col metodo van Bijlert risolvere la questione, se nel ramo del cicloesano lo si separa solvente puro o una soluzione solida, per la grande tendenza che ha il cicloesano lo a rimanere sopraffuso e pel fatto che i primi cristalli, che si dovrebbero separare per l'analisi costituiscono una massa semisolida, che attraversa la reticella dell'apparecchio. Crediamo però di avere qualche indizio che fa pensare un andamento normale in quel tratto: infatti se si calcola l'abbassamento molecolare (K) del cicloesano lo coi dati sperimentali riportati nella tavola I concentrazioni 21-22, si trovano valori concordanti fra loro ($K = 468$; $= 475$) e con quello che potemmo avere in un caso sciogliendovi il benzile ($K = 484$).

I risultati a cui siamo giunti ci permettono di dare una spiegazione soddisfacente dei fenomeni osservati.

Si tratta di due corpi dimorfi di cui solo una delle due forme può fare soluzione solida con una dell'altro. Le forme comuni del fenolo e del cicloesano lo non sono capaci di sciogliersi allo stato solido e per conseguenza l'andamento generale della curva di congelamento di queste due forme sarà quello indicato nella fig. 3 con *a b c*.

Le altre due forme sono fra loro completamente solubili allo stato solido per modo che l'andamento generale della loro curva di congelamento può essere quello indicato con *d e h f*. Ciò spiega come a partire da una data concentrazione appa risca nel campo di esperienza un tratto *e h g* (fig. 4)

della curva spettante alle seconde forme. Il punto *e* è un punto multiplo in cui si separano come fasi solide la forma comune del fenolo e la soluzione solida del cicloesano in nell'altra forma del fenolo. Si prevede che la forma

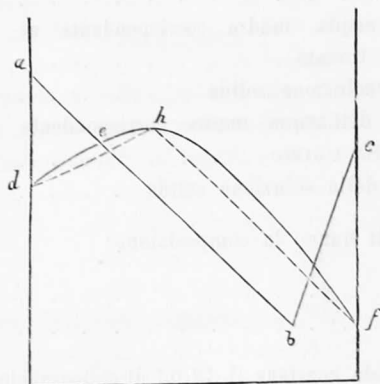


FIG. 3. — Diagramma completo ideale.

del cicloesano, instabile nelle condizioni ordinarie, avrà un punto di fusione

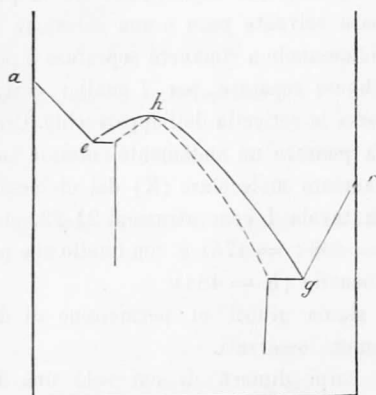


FIG. 4. — Diagramma reale stabile.

assai basso, mentre quella pure instabile del fenolo sarà compresa all'incirca nell'intervallo di temperatura 10°-20°. L'esistenza di due forme del fenolo è pienamente in accordo con quanto osservò il Tammann (1) operando sotto

(1) Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, 308.

forti pressioni: anzi si può osservare che se, dai dati riportati da Tammann, si calcola per estrapolazione grafica il punto di fusione della seconda forma, da lui trovata, si ha circa 30° , temperatura questa che (avuto riguardo al grado di approssimazione che si può raggiungere con questi metodi di determinazione) si avvicina abbastanza a quella ricavabile dalle nostre esperienze.

Le ricerche fatte introducendo la terza sostanza (uretano etilico) convenientemente interpretate, permettono di stabilire quale è la curva che limita il campo d'esistenza della forma ordinaria del fenolo in questo sistema ternario e di dedurre che, qualora la curva riunente i punti c , c' , c'' della fig. 1 possa praticamente incontrare l'asse delle ordinate, il punto di trasformazione fra le due forme del fenolo giacerà nell'intervallo di temperatura di circa -20° a -30° .

Qualche caso di equilibrio in sistemi binari simile a quello da noi ora osservato fu riscontrato sperimentalmente in questi ultimi anni da Tammann e dai suoi allievi negli interessanti studi sulle leghe metalliche (1): però lo schema generale che esprime questi equilibri è più complicato per l'intervento di altri fenomeni secondari.

Da quanto precede risulta come fosse necessario uno studio completo del sistema fenolo-cicloesano: studio che crediamo di aver esaurito. Verranno però continuate le ricerche per una maggiore conoscenza delle due forme del fenolo.

Fisiologia. — *Ricerche sugli effetti dell'alimentazione maidica. Alcune proprietà della zeina.* Nota I di S. BAGLIONI, presentata dal Socio L. LUCIANI (2).

Dopo l'introduzione del mais dall'America del Sud in Europa, questo cereale ha assunto una grande importanza come mezzo alimentare dell'uomo e di alcuni animali domestici. Specialmente nei paesi caldi, dove esso vegeta rigogliosamente, e soprattutto in Italia, la farina di grano turco rappresenta in modo particolare per la popolazione agricola, sia confezionata a polenta, sia confezionata a pane, l'alimento principale se non esclusivo. Mentre da un lato manca uno studio sperimentale esauriente sul valore nutritivo e sull'utilizzazione da parte dell'organismo di detto cereale, è noto d'altro canto, che all'alimentazione maidica si riconnette direttamente uno dei morbi umani, che, sia per la vasta estensione, che può assumere, sia per la varietà dei sintomi, che può presentare, è dei più complessi, e nella sua patogenesi dei meno noti, la *pellagra*.

(1) Equilibrio tra antimonio e manganese. Williams, Zeit. f. anorg. Ch. 55, 3 ecc.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto fisiologico della R. Università di Roma.