

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

tiene visibilmente costante, perchè data l'estrema ossidabilità delle soluzioni cloridriche di Cu Cl, le piccole variazioni che si notano sono da imputarsi probabilmente ad inevitabili errori sperimentali.

Esperienze preliminari della medesima natura, ma compiute in assenza di HCl, ed impiegando come solvente l'alcool metilico dimostrerebbero che anche in questo caso il rapporto $\frac{Cu^I}{Cu^{II}}$ oscilla intorno al valore 0,40.

La conclusione che può trarsi da tutti questi fatti è che realmente tra il Cu Cl₂ in soluzione cloridrica ed il Cu Cl possono formarsi uno o più clorosali rameosi-rameici. In una prossima Nota descriverò i metodi dei quali mi sono servito per chiarire la costituzione di questi sali complessi, esponendo i risultati che mi fu possibile di ottenere.

Chimica. — *Sulla costituzione dei clorosali rameosi-rameici.*
Nota di G. POMA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulla grandezza molecolare dello zolfo sciolto in bromoformio* (1). Nota di A. BORGIO e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La grandezza molecolare dello zolfo, sia allo stato di vapore, sia di soluzione, è stata oggetto di accurato studio da parte di molti sperimentatori. Il risultato più attendibile di queste ricerche è che in entrambi i due stati suaccennati lo zolfo presenta, a temperature non troppo elevate, molecola ottoatomica. Solo a temperature alte od in certi solventi queste molecole tendono a scindersi in molecole meno complesse.

Nel corso di alcune ricerche sui persolfuri d'idrogeno, uno di noi, assieme a G. Bruni, ebbe occasione di eseguire determinazioni crioscopiche sulle soluzioni di zolfo in bromoformio, trovando valori che assai poco si scostano dalla formola S₈. Tali risultati furono poi recentemente discussi da E. Paternò (2), il quale osservò che tutti gli studi precedenti « se hanno permesso di concludere che l'ipotesi più attendibile è quella di ammettere la molecola S₈, non hanno mai dato risultati precisi » e che « la molecola S₈ non può considerarsi come un dato crioscopico indiscutibile.

In seguito a questa discussione, e perchè la grandezza molecolare dello zolfo in bromoformio ha una grande importanza per ricerche che stanno ese-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Questi Rendiconti, 1908, 2° sem. 627.

guendosi in questo Istituto, noi, dietro invito del prof. Bruni, abbiamo eseguito una serie di misure crioscopiche, proponendoci di determinare colla massima esattezza quella grandezza, e di vedere entro quali limiti i valori trovati devino fra loro e dal calcolato. Ci limitiamo ad esporre qui i risultati delle nostre esperienze, senza voler entrare in discussione su ciò che riguarda il peso molecolare dello zolfo sciolto in altri solventi.

Lo zolfo impiegato era zolfo cristallizzato purissimo di Kahlbaum e venne ricristallizzato dal benzolo, da cui si ottenne in minuti cristallini.

Il bromoformio impiegato era di varie provenienze (Kahlbaum, Merck, Erba); fu sempre purificato con grande accuratezza, lavandolo con acqua alcalina, seccandolo con solfato sodico calcinato, distillandolo nel vuoto e quindi congelandolo frazionatamente ripetute volte. Il prodotto così ottenuto gelava a $+7^{\circ},9$. Si operava solo su bromoformio purificato al massimo da due o tre giorni. Abbiamo constatato che il modo migliore per conservarlo puro consiste nel tenerlo all'oscuro ed allo stato solido, fondendolo solo al momento di impiegarlo.

Le determinazioni furono eseguite con un comune apparecchio di Beckmann, mettendo però molta cura nel regolare il raffreddamento, in modo che il bagno esterno si trovasse sempre poco al disotto del punto di congelamento della soluzione. Si preferì di fare un maggior numero di serie di misure, ed in ciascuna pochissime concentrazioni successive (mai più di tre); si fecero anzi parecchie determinazioni isolate (una sola concentrazione). Ciò per evitare l'accumularsi delle cause d'errore dovute alle successive aggiunte di nuove quantità di sostanza e alla troppo lunga durata dell'esperienza. Il numero totale delle determinazioni eseguite fu di 28.

Quanto alla costante crioscopica del solvente, non abbiamo creduto necessario di rideterminarla, visto che il numero 144 dedotto da Ampola e Manuelli ⁽¹⁾ corrisponde assai bene alla media dei valori avuti, per abbassamenti corrispondenti ai nostri, con tutte le sostanze a comportamento normale e segnatamente cogli idrocarburi (benzolo, naftalina e difenile) che danno sempre i migliori risultati.

Nella tabella seguente facciamo seguire i risultati delle nostre 28 determinazioni.

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., 25, II, 91 (1895).

N. d'ordine	Bromoformio grammi	Zolfo grammi	Concentra- zione	Abbassa- mento termometrico	Peso molecolare (K = 144)	Depressione molecolare (S _s = 256,56)	Abbassa- mento termometrico calcolato per S _s	Differenza fra l'abbass. trovato ed il calcolato
1	33.5460	0.1038	0.3094	0.175	254.5	145.1	0.175	0
2	"	0.2430	0.724	0.405	257.4	143.5	0.405	0
3	"	0.3516	1.048	0.585	257.9	143.2	0.59	- 0.005
4	35.1167	0.1214	0.345	0.20	248.4	148.7	0.195	+ 0.005
5	"	0.2977	0.847	0.485	251.4	146.9	0.475	+ 0.01
6	"	0.4454	1.268	0.715	255.3	144.6	0.715	0
7	31.0270	0.1768	0.569	0.325	252.1	146.5	0.320	+ 0.005
8	"	0.3012	0.971	0.555	251.9	146.6	0.545	+ 0.01
9	"	0.5541	1.785	1.01	254.4	145.1	1.005	+ 0.005
10	30.3572	0.3530	1.16	0.66	253.0	145.9	0.65	+ 0.01
11	"	0.6218	2.048	1.145	257.5	143.4	1.15	- 0.005
12	"	0.9014	2.969	1.66	257.5	143.4	1.67	- 0.01
13	33.6994	0.4038	1.198	0.68	253.6	145.6	0.675	+ 0.005
14	"	0.5968	1.77	1.00	254.9	144.9	0.995	+ 0.005
15	32.8220	0.4180	1.273	0.71	258.1	143.0	0.715	- 0.005
16	"	0.8760	2.668	1.50	256.1	144.2	1.50	0
17	30.7386	0.5346	1.739	0.98	255.5	144.5	0.98	0
18	"	0.7538	2.45	1.335	264.2	139.7	1.37	- 0.035
19	36.8060	0.2000	0.543	0.30	260.6	141.7	0.305	- 0.005
20	36.7246	0.2396	0.652	0.365	257.2	143.6	0.365	0
21	30.9790	0.3118	1.006	0.57	254.0	145.3	0.565	+ 0.005
22	31.4604	0.3962	1.26	0.705	257.3	143.5	0.71	- 0.005
23	31.1794	0.4083	1.309	0.73	258.2	143.0	0.735	- 0.005
24	30.0740	0.4877	1.621	0.895	260.8	141.6	0.91	- 0.015
25	30.5460	0.5200	1.702	0.93	263.5	140.1	0.955	- 0.025
26	37.3684	0.6648	1.779	0.99	258.7	142.7	1.00	- 0.01
27	40.1310	0.7412	1.846	1.025	259.3	142.4	1.04	- 0.015
28	30.9844	0.6058	1.955	1.09	258.2	143.0	1.10	- 0.01

Media generale = 256.4 K = 144.1

Calcolato per S_s = 256.56

Come si vede i risultati sono assai concordanti fra loro e coi valori teorici. Nelle ultime due colonne abbiamo dato gli abbassamenti teorici che si calcolerebbero per S_s = 256,56 e le differenze dagli abbassamenti effettivamente osservati. I valori calcolati sono stati arrotondati fino al mezzo centesimo di grado, che rappresenta la maggior precisione effettivamente raggiungibile nelle letture.

Si vede che delle 28 determinazioni, 6 hanno dato numeri che differiscono di meno di questo valore dal teorico; 9 hanno dato abbassamenti leggermente superiori e 13 abbassamenti leggermente inferiori ai teorici; solo quattro esperienze diedero differenze superiori a $\frac{1}{100}$ di grado.

Noi crediamo quindi di poter concludere che lo zolfo ha in soluzione nel bromoformio una grandezza molecolare corrispondente alla formola S_8 , e che, data la grande concordanza dei valori tra loro, una scissione in molecole meno complesse può, nelle condizioni da noi sperimentate, ritenersi del tutto esclusa.

Patologia. — *Speciale reperto nella sostanza cerebrale di individui morti per perniciosa malarica* ⁽¹⁾. Nota del dott. UGO CERLETTI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nel procedere all'esame istopatologico della corteccia cerebrale di otto soggetti morti di perniciosa malarica, ho fermato la mia attenzione sopra peculiari processi proliferativi a carico dei vasi sanguigni.

Il reperto più tipico consiste nella formazione di *fasci* di vasi sanguigni. Molti vasi sanguigni, specie capillari, non presentansi, siccome normalmente, quali tubi semplici a lume unico; ma ad essi, in molti punti della corteccia, si è sostituito un fascio di più tubi aderenti uno all'altro e decorrenti parallelamente fra di loro o a mo' di treccia. Seguendo nel loro decorso i capillari e precapillari, a volte anche le arteriole e le venuzze che dalla pia madre penetrano nella corteccia cerebrale in direzione perpendicolare alla superficie, si osserva non di rado, poco lungi dal loro punto d'ingresso nella sostanza cerebrale, in luogo del vaso unico, un fascio di grossi capillari, il quale si approfondisce nella primitiva direzione, cedendo di quando in quando qualche collaterale. Gli angoli di divisione dei vasi sanguigni, a varie altezze nella corteccia, in luogo di presentarsi costituiti da due o al più da tre vasi divergenti, isolati, come nel normale, si presentano spesso costituiti da due o da tre fasci vasali che, come tali, divergono uno dall'altro.

Negli strati profondi della corteccia cerebrale, si osservano più numerosi i fasci di capillari, talora colpiti dal taglio in sezione longitudinale, talora in sezione obliqua o trasversale. In quest'ultimo caso, essi appaiono quali dischetti più o meno voluminosi, cribrati da parecchi fori che corrispondono ai lumi dei capillari, assumendo nell'insieme l'aspetto della bocca d'una mitragliera (v. fig. 1).

In rapporto con la relativa scarsità della vascolarizzazione capillare propria della sostanza bianca, i fasci vasali vi si riscontrano, nei casi da me studiati, molto meno numerosi che nella sostanza grigia. Presentano,

⁽¹⁾ Dal Laboratorio anatomo-patologico della Clinica Psichiatrica di Monaco di Baviera e di Roma.