

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

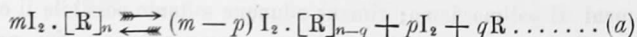
1911

risponde a 142°, si perde sicuramente solo in vicinanza dell' 80 % circa. È noto infatti che nel caso teorico l'orizzontale dell'eutettico dovrebbe arrestarsi in corrispondenza alla massima durata del secondo arresto, ciò però assai spesso non si verifica, poichè il composto che si separa all'atto del congelamento, va a rivestire i cristalli già formati del secondo componente, impedendo che essi partecipino ulteriormente alla reazione. Riducendo le percentuali in peso con le quali abbiamo fino ad ora espresso la concentrazione del KCl, in molecole per cento si ottiene, come probabile concentrazione corrispondente alla massima durata del secondo arresto, il 66 % . Ciò significa che con tutta verosomiglianza al composto che si forma, compete la formula $[\text{CuCl}_2]_2\text{K}_2$, che è appunto il cuprocloruro di potassio che per altre vie era già stato ottenuto.

Chimica. — *Sugli equilibri di solubilità fra l'iodio e le sostanze organiche* (1). Nota di F. OLIVARI, preesentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Bakhuis Roozeboom nel II volume del suo trattato: *Die heterogenen Gleichgewichte*, accennando alle molte misure di solubilità dell'iodio in sostanze organiche rileva che nessuna di esse fornisce l'intero diagramma di equilibrio (p. 251) il quale rimane così per la maggior parte incognito. « Es ist also gänzlich unbekannt, ob die Iodkurven in der Nähe des Schmelzpunktes dieses Stoffes besser wie beim Schwefel übereinstimmen. Die weitere Untersuchung der mittleren und höheren Teile dieser Iodkurven wurde weitere Anhaltspunkte geben können für die Beurteilung der Zustände dieser Lösungen, da die Untersuchung von verdünnten Lösungen stets zu der Molekulargröße J_2 geführt hat, obwohl die Farbe der Lösungen auf Kompliziertere Verhältnisse weist. Dabei ist dann natürlich auch stets zu untersuchen, ob das Jod sich rein oder als Mischkrystall abscheidet, wie Beckmann beim C_6H_6 fand ».

Secondo le numerose ricerche di Beckmann e dei suoi allievi, il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici deve essere attribuito alla formazione di composti di addizione del tipo degli idrati $m\text{I}_2 \cdot [\text{R}]_n$ — in cui R indica la molecola organica — i quali nella fase liquida sono in equilibrio di dissociazione (termolitica) coi componenti:



Nulla si può dire di preciso intorno alla loro complessità: senza dubbio essa deve dipendere dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione)

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

e dalla natura della molecola R. Le esperienze crioscopiche di Hildebrand e Glascock (1) tendono a dimostrare che nelle soluzioni rosso-brune diluite esistono composti semplicemente equimolecolari $I_2 \cdot [R]$; Waentig (2) per altra via ha però riconosciuto che in alcuni casi si deve supporre anche l'esistenza di composti più complessi $I_2 \cdot [R]_2$. Sono poi noti i prodotti di addizione della formola $I_4 \cdot [R]$.

Riguardo alla isolabilità degli iodocomplessi possediamo poche osservazioni. Le antiche misure di Arctowski (3) mostrano che la curva di solubilità dell'iodio in CS_2 presenta vari punti di discontinuità corrispondenti ai punti di scomposizione di composti che non raggiungono inalterati la loro rispettiva temperatura di fusione. D'altra parte Hantzsch e Denstorff (4) ottennero per cristallizzazione dalle soluzioni miste in cloroformio, iodocomplessi del dietossidinaftostilbene e del dixantilene aventi la composizione $I_4 \cdot [R]$. Infine recentemente, per forte raffreddamento delle soluzioni iodoalcoliche, Waentig annuncia di aver cristallizzato un complesso iodo-alcool di composizione non ancora determinata. Dalle soluzioni di iodio in piridina per aggiunta d'acqua questo autore ha inoltre precipitato il composto $I_2 \cdot [C_5H_5N]$ poco stabile.

Gli analoghi bromocomplessi sono invece meglio noti per opera specialmente di Mc. Intosh (5); in quest'ultimi tempi egli ha applicato con successo l'analisi termica all'esame delle miscele di bromo ed etere solforico (6) mostrando che la curva di fusione rivela l'esistenza di due composti: $R \cdot Br_2$ e RBr_3 . Contemporaneamente Guye e Wroczynsky (7) descrivevano la curva di fusione per i miscugli di bromo e bromuro di etile dai quali, a -74° circa cristallizza un prodotto di addizione $[R]_2 \cdot Br_2$.

Occupandomi da qualche tempo delle proprietà dell'iodio come solvente ho creduto non privo di interesse intraprendere anche lo studio dei diagrammi completi di solubilità relativi ai miscugli binari dell'iodio con varie sostanze organiche allo scopo:

1°) di precisare quali relazioni di stato fisico (miscibilità completa o incompleta, solubilità allo stato solido ecc.) intercedono fra i componenti;

2°) di stabilire se in questo campo termico gli eventuali iodocomplessi sono capaci di cristallizzare o comunque rivelano la loro esistenza dalla forma delle curve di equilibrio.

(1) Journ. Am. Chem. Soc. [1909] 31, p. 26.

(2) Z. f. phys. Chem. 68, p. 513 [1910].

(3) Z. anorg. Chem. 6, p. 392 [1894].

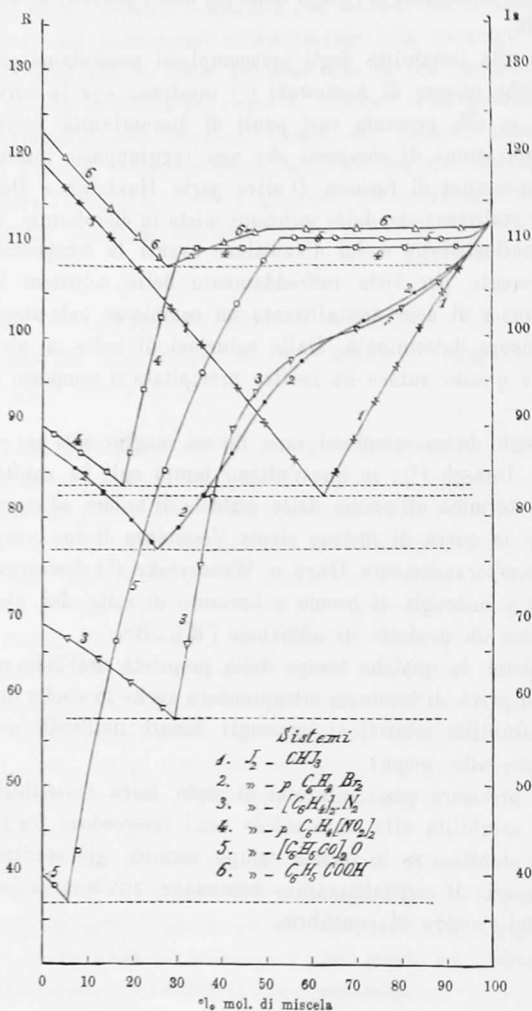
(4) Lieb. Ann. 349, p. 1 [1906].

(5) C. C. 1905, I, p. 921-1459.

(6) Journ. Am. Chem. Soc. XXXIII, p. 71.

(7) Journ. Chem. Phys. 1910 VIII, p. 189.

2. Le mie esperienze si riferiscono per ora alle seguenti sostanze: iodofornio, *p*-dibromobenzolo, azobenzolo, *p*-dinitrobenzolo, anidride benzoica e acido benzoico. Di molte miscele veniva determinata oltre la temperatura



di cristallizzazione primaria anche il punto criodratrico la cui posizione serve utilmente a completare e confermare il significato dei diagrammi di fusione. Non si è invece dimostrata necessaria la conoscenza delle durate di cristallizzazione eutectica.

Dall'esame della figura che riassume i risultati ottenuti, possono trarsi le seguenti conclusioni:

1°) Le curve di solubilità dell'iodio in prossimità del punto di fusione di questo elemento mentre praticamente coincidono per l'iodoformio, l'azobenzolo, il *p*-dibromobenzolo e il *p*-dinitrobenzolo, deviano per minore inclinazione nel caso dell'anidride benzoica e dell'acido benzoico. Il contegno di queste sostanze, per quanto si deduce da mie precedenti misure crioscopiche (1), è da attribuirsi alla loro polimerizzazione molecolare.

2°) Le curve di solubilità dell'iodio in *p*-dibromobenzolo, *p*-dinitrobenzolo, anidride benzoica ed acido benzoico presentano un esteso tratto orizzontale corrispondente alla formazione di due strati liquidi. L'iodio fuso non è dunque completamente miscibile con le predette sostanze organiche.

Non venne determinata la curva critica.

3°) Nei diagrammi di solubilità con *p*-dibromobenzolo e azobenzolo si osserva invece un mutamento di curvatura (flesso) alle concentrazioni di circa 70 e 60 % rispettivamente. Ora, secondo van Laar (2), la curva ideale di solubilità di un componente possiede un punto di flesso quando il calore latente di fusione Q del componente stesso (calcolato per grammolecola) è minore del quadrato della sua temperatura assoluta di fusione T . Prendendo per base il calore latente di fusione dell'iodio $\omega = 11.7$ per kgr., si ha per J_2 $Q = 2970$, valore che supera di molto il quadruplo della temperatura assoluta di fusione $4T = 1544^\circ$.

Per quanto ω sia stato determinato in modo non completamente sicuro da Favre e Silbermann (3) la condizione:

$$Q < 4T$$

è lontana dall'essere soddisfatta.

D'altra parte un punto di flesso può riscontrarsi, come hanno dimostrato Roozeboom e Aten (4), anche nelle curve di fusione di due componenti, fra i quali si formano composti endotermici in equilibrio di dissociazione nel fuso: nel nostro caso però la formazione di tali composti non sembra verosimile, perchè dagli studî anche recenti relativi alla influenza della temperatura sugli iodocomplessi è emersa costantemente la loro natura di prodotti di addizione costituiti con sviluppo di calore.

Data la tendenza dell'iodio liquido alla incompleta miscibilità con i componenti organici ricordati al § 2°, più probabile ricorre l'ipotesi che il punto di inflessione delle curve sia dovuto al fatto che le soluzioni ad esso adiacenti passino in vicinanza dello stato critico (G. Eggink) (5).

(1) Rend. Acc. Lincei, XVIII. serie 5^a, 2° sem., p. 384.

(2) Roozeboom. Heter. Gleig. II, p. 276.

(3) Landolt. Tabellen, p. 470.

(4) Z. phys. Chem. 53, p. 449.

(5) Z. phys. Chem. 64 p. 449.

4°) La presenza dell'eutectico anche nelle soluzioni diluite (5-6 %) esclude l'isomorfismo fra i componenti al disopra di questi limiti.

Infine le curve non ci forniscono alcun accenno della cristallizzazione di iodo complessi; siccome vi è motivo per credere che essi esistano in soluzione — tra l'altro per il colore rosso o rosso-bruno della fase liquida — può ritenersi che la loro temperatura di saturazione nella miscela sia inferiore alla temperatura eutectica (Confr. la mia Nota: *Sulla esistenza nella fase liquida di composti fra due componenti non separabili come fasi solide*, inserita nei Rend. della Soc. Chim. Ital. Anno 1911).

Agronomia. — L'azione efficiente dell'apparato masticatore nella distruzione dei semi da parte degli animali domestici. Nota di O. MUNERATI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Nel corso delle mie osservazioni sulla distruzione delle sementi delle specie spontanee e coltivate da parte degli animali domestici, giungevo gradualmente a convincermi che le locuzioni generalmente adottate « *semi distrutti nel loro passaggio attraverso il tubo digerente* », « *semi distrutti dai succhi gastrici* », « *effetti della digestione sulla vitalità dei semi* », ecc., non dovessero costituire l'esponente di un fenomeno interpretato al suo giusto valore. Più che di un'azione biochimica avrebbe dovuto trattarsi, a mio vedere, di un'azione prevalentemente meccanica: l'apparato masticatore avrebbe dovuto, in altri termini, assai più influire del tubo digerente come fattore di disfacimento dei semi.

Precisiamo alcuni accertamenti di fatto:

1° Somministrando ad un animale (bovino ed equino specialmente) delle sementi a tegumento più o meno duro e delle sementi a tegumento molle e delicato, insieme o separatamente, si trovano poi nelle deiezioni, in maggiore o minore quantità, sementi *integre e vitali* di tutte le specie: persino dei semi previamente *cotti* (fagioli per esempio) possono passare inutilizzati conservando il loro tegumento completamente sano. Ora, come potrebbe giustificarsi un così diverso e strano comportamento se fosse il succo gastrico agente primo di dissolvimento? Nessuna ipotesi potrebbe invece meglio permettere di interpretare il fenomeno, all'infuori di quella per cui si ammetta che i semi, per disfarsi lungo il tubo digerente, debbano venire prima schiacciati o contusi dall'apparato masticatore.

2° I semi vecchi e nuovi di una stessa specie di leguminosa infesta (veccie, latiri, ecc.) si comportano in modo molto diverso nel loro passaggio attraverso l'organismo di un ruminante: i semi nuovi si salvano in propor-