

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

Chimica fisica. — *Sopra un fenomeno che si verifica nel raffreddamento delle sostanze sovraffuse.* Nota di R. MORESCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Nell'esame del punto di congelamento di vari miscugli di acidi grassi, preparati dal sevo, confermai coll'esperienza quanto altri hanno osservato, cioè, che essi presentano nettamente il fenomeno della sopraffusione, e che i risultati ottenuti variano a seconda del metodo seguito.

Le divergenze nei risultati sono varie e di vario ordine, in alcuni casi poi troppo sensibili, per poter essere imputate a semplice errore personale di osservazione. E la prova di tal fatto si può facilmente desumere dai classici lavori sulle sostanze grasse del Rüdorff⁽¹⁾ e del Wimmel⁽²⁾, sulle osservazioni dei quali sono in massima fondati i metodi più importanti posteriormente proposti per tale determinazione⁽³⁾.

Fra le varie fasi dell'esperienza (vale a dire l'aspetto della sostanza, le condizioni ambiente, l'agitazione ecc.) volsi specialmente l'attenzione sull'andamento della colonna del termometro, o più propriamente sul modo con cui avveniva il raffreddamento.

E cominciai dall'osservare la velocità colla quale la colonna del termometro discende, mentre la sostanza si raffredda. Misurando il tempo che la colonna di mercurio impiegava a percorrere una divisione della scala del termometro ($\frac{1}{5}$ di grado), osservai che il movimento discendente viene ritardando in modo notevolmente uniforme e regolare.

Così per es. a 55° , $\frac{1}{5}$ di grado è percorso in 6 minuti secondi, a $54^{\circ},8$ in $6''$,3, a $54^{\circ},4$ in $6''$,5, a 53° in $6''$,10 ecc. Le frazioni di minuto secondo sono date in ventesimi. Con tale progressione si scende regolarmente, supponiamo, fino a $46^{\circ},6$ dove la colonna del termometro percorre una divisione della scala in $8''$. A questo punto, giusta le premesse, si potrebbe prevedere che la divisione successiva a $46^{\circ},2$ venisse percorsa in $8''$,5 circa. Invece si trova che la colonna del termometro a $46^{\circ},2$ percorre $\frac{1}{5}$ di grado in $10''$, presentando così un notevole rallentamento. Dopo questo rallentamento la colonna riprende il movimento regolare, sebbene con andamento più ritardato che prima non fosse; e per tornare al caso pratico si ha che a $45^{\circ},8$

(1) Poggendorff's Annalen CXL. 420 — CXLV. 279.

(2) Ibidem., CXXXIII. 121 — CXLII. 474.

(3) Delican-Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette*, pag. 99; Wolfbauer, ibidem, pag. 101; Norman Tate, *The examination of Tallow* (pubblicazione privata); M. A. Girard, *Titrage des Suifs*. Rapport à la Chambre Syndicale, Paris, 1888; Shukoff. A. A., *Chemische Revue über die Fette* ecc.; Industrie, pag. 11, 1899; Freundlich. I., *Chem. Zeit.*, pag. 1014, 1899.

una divisione della scala è percorsa in 10",10, a 45°,4 in 11", a 45° in 11",10 ecc.

Determinato il punto di congelamento nelle condizioni che saranno poscia descritte, si trova che esso avviene costantemente vicinissimo od uguale alla temperatura in cui si è constatato il rallentamento dianzi descritto, a seconda delle varie sostanze.

Questo rallentamento è un fenomeno che si ripete ad un dato momento, tanto per gli acidi grassi e loro miscugli, come in genere per le sostanze cristallizzabili nelle quali avviene soprafusione, sia essa proprietà specifica come nel timolo e nell' anetolo, sia provocata come nell'acido acetico.

Nelle sostanze che non hanno la proprietà di restare soprafuse, il rallentamento non può essere avvertito altrimenti che provocando la soprafusione.

Una circostanza che mi sembra notevole accennare, è che nelle sostanze pure, aventi o no soprafusione, il punto di congelamento ed il rallentamento avvengono alla stessa temperatura, mentre nei miscugli di acidi grassi, specialmente in presenza di molto acido oleico, il punto di congelamento è di circa 0°,15 inferiore alla temperatura in cui si è osservato il rallentamento.

Nella tabella seguente sono esposti alcuni dati che dimostrano la coincidenza del punto di rallentamento con quello di congelamento di varie sostanze.

	Punto di rallentamento	Punto di congelamento	Differenza
Miscuglio di acidi grassi A	48 80	48 65	+ 0,15
Id. id. B	45 60	45 60	+ 0,10
Id. id. C	40 95	40 80	+ 0,15
Id. id. D	17 65	17 50	+ 0,15
Timolo	49 40	49 35	+ 0,05
Anetolo	18 50	18 45	+ 0,05
Acido acetico	13 10	13 10	+ 0,00

È inoltre da rilevare come per il Timolo, l'Anetolo e l'acido acetico, il punto di rallentamento osservato coincida con il punto di fusione, trovato rispettivamente a 49°,40 — 18°,50 — 13°,10.

Le sostanze che non congelano nei limiti di una temperatura facile a raggiungere, e quindi comunemente ritenute incristallizzabili, come l'alcool, l'essenza di trementina, il cloroformio, esaminate nelle stesse condizioni delle sostanze cristallizzabili, non presentano anomalie durante il raffreddamento, e la colonna termometrica discende sempre con moto regolarmente ritardato.

Qui è da notare che allorquando la temperatura interna è molto vicina alla temperatura ambiente, l'irradiazione del calore diviene sempre più lenta

in modo che la misura della velocità della colonna termometrica riesce spesso assai malagevole e quindi poco esatta; da ciò la condizione indicata in seguito, di avere nell'esperienza un certo dislivello fra la temperatura ambiente ed il punto di congelamento della sostanza.

Siccome dopo avvenuto il rallentamento, lasciando la massa in quiete si osserva che la colonna riprende un movimento ritardato ma regolare, si potrebbe supporre che in quell'istante succeda un movimento interno nella posizione delle molecole. Nel variare il loro aggruppamento si produrrebbe un lavoro e conseguente sviluppo di calore, in modo da turbare la regolare emissione del calore d'irradiazione, osservata prima del fenomeno.

Al momento in cui si osserva il rallentamento, la massa è fusa e non si scorge che vi sia formazione di cristalli, chè generalmente questi compaiono dopo un certo tempo, in ispecie poi trattandosi di sostanze che presentino molto accentuato il fenomeno della sopraffusione, eccettuati però i miscugli di acidi grassi.

Come è facile prevedere, l'irradiazione del calore e per esso la velocità di discesa della colonna termometrica varia, per una data temperatura, a seconda della sostanza, e così per es. a 39°8 una divisione della scala è percorsa per l'acqua in 17",15, per l'alcool in 10", per l'essenza di trementina in 8". Nei diversi miscugli di acidi grassi, in vicinanza del punto ove avviene il rallentamento, una divisione della scala viene percorsa in 10" circa.

Una identica influenza, in senso inverso, viene esercitata sulla velocità di discesa della colonna termometrica dalla natura del mezzo ambiente, a seconda che esso sia acqua, alcool od aria ecc.

Perchè il fenomeno del rallentamento sia ben netto, e facilmente e con precisione si possa determinare, ho trovato molto conveniente adoperare come ambiente l'aria, tenuta costantemente per mezzo di un bagno esterno a 15 gradi circa sotto il punto di congelamento della sostanza esame. Mantenendo in tutte le esperienze tale condizione, ho ottenuto che tutte le sostanze si trovassero rispettivamente nello stesso rapporto di temperatura con l'ambiente al momento in cui avviene il congelamento. Inoltre le sostanze esaminate sono state sempre riscaldate in modo che al principio dell'esperienza avessero una temperatura di 15 gradi circa superiore al loro punto di congelamento, ottenendo così identiche circostanze di ambiente interno ed esterno.

Tuttavia è da notare che le piccole oscillazioni di questi estremi fissati, non portano influenza apprezzabile sia nel fenomeno del rallentamento, sia nel punto di congelamento: ciononpertanto io ho sempre curato che si verificassero le condizioni di temperatura dianzi fissate.

Sembra quindi che il complesso dei fatti accennino realmente ad un fenomeno interno ben determinato, ed il rallentamento della colonna termometrica, testè descritto, non sia accidentale, nè tanto meno sia prodotto da un'anomalia nell'irradiazione del calore dipendente da cause esterne.

Le esperienze sono state eseguite in un apparecchio simile a quello adoperato dal Girard. e dal Wolfbauer, formato cioè di un vaso esteriore cilindrico piuttosto largo e della capacità di circa un litro, e munito di un termometro. Per mezzo di un turacciolo sospendevo nel vaso un tubo da assaggio del diametro di 22-25 mm. che doveva contenere la sostanza da esaminare. Nelle esperienze ho adoperato sempre 20 grammi di sostanza. Per altro un aumento nella quantità di essa come le dimensioni del tubo d'assaggio non hanno variato sensibilmente i risultati finali, ed il fenomeno del rallentamento avviene regolarmente come sempre.

Messa la sostanza nel tubo d'assaggio immergevo in essa un termometro normale con scala a $\frac{1}{5}$ di grado, ed osservando che le condizioni dianzi esposte fossero soddisfatte, collocavo il tubo d'assaggio nel vaso ambiente, avendo cura che la sostanza si trovasse nello spazio centrale del vaso ambiente, ed il bulbo del termometro interno fosse al centro della massa.

Messo così a posto l'apparecchio, esaminavo la velocità della colonna del termometro, lasciando la massa in quiete fino a che non osservavo il noto rallentamento.

A questo punto agitavo la massa col termometro in tutti i sensi, fino a che la colonna del mercurio raggiungeva un massimo di abbassamento. Appena cominciava una nuova risalita della colonna, a causa del calore che si svolge per la cristallizzazione, sospendevo l'agitazione, e data al termometro interno la posizione primitiva, attendevo che la colonna del mercurio avesse raggiunto il punto massimo di innalzamento, ove rimane stazionaria anche per due minuti primi. Leggevo questa temperatura, che tenevo come punto di congelamento.

Si potrebbe anche praticare l'agitazione continua durante tutta l'esperienza senza per questo turbare in nessun modo il fenomeno del rallentamento; ma per i miscugli di acidi grassi specialmente, i risultati migliori si ottengono con un'agitazione solo temporanea e nel modo descritto.

Morfologia. — *Cambiamenti morfologici dell'epitelio intestinale durante l'assorbimento delle sostanze alimentari.* Nota di PIO MINGAZZINI, presentata dal Socio TODARO.

In un precedente lavoro ⁽¹⁾ ho dimostrato che le ventose delle Anoplocefaline durante l'assorbimento delle sostanze alimentari, subiscono nella superficie interna, nei punti in cui un tal fenomeno avviene, dei mutamenti istologici e morfologici molto evidenti, che si presentano sotto forma di rigonfiamenti speciali, dovuti al riempimento degli spazi intermuscolari della

⁽¹⁾ *Le ventose delle Anoplocefaline sono organi di assorbimento*; in: Ricerche Laboratorio Anat. Roma e altri Lab. biologici, vol. VII, fasc. 2, 1899.