

ATTI
DELLA
SOCIETÀ DEI NATURALISTI
E MATEMATICI DI MODENA

Vol. LXXXV-LXXXVI
(XXXII-XXXIII della Serie VI)



MODENA
SOCIETÀ TIPOGRAFICA MODENESE
ANTICA TIPOGRAFIA SOLIANI

—
1954-1955

CONSIGLIO DI PRESIDENZA

Fino al 31 maggio 1955

<i>Presidente</i>	Prof. ENRICO VANNINI
<i>Vicepresidenti</i>	{ Ing. UBALDO MAGIERA Prof. GIUSEPPE GALLI
<i>Consiglieri</i>	{ Prof. LUIGI BARBANTI SILVA Prof. ALDO CESTARI Prof. ANTONIO BALLI
<i>Tesoriere</i>	Prof. DOMENICO GARILLI
<i>Archivista</i>	Prof. ^{ssa} EUGENIA MONTANARO GALLITELLI
<i>Revisori dei conti</i>	{ Prof. MARIANO PIERUCCI Prof. ^{ssa} ANGELINA LEVI

Dopo il 31 maggio 1955

<i>Presidente</i>	Prof. GIUSEPPE LOVERA
<i>Vicepresidenti</i>	{ Prof. ALFONSO DRAGHETTI Prof. CARLO FELICE MANARA
<i>Consiglieri</i>	{ Ing. UBALDO MAGIERA Prof. ALBERTO SPADA Prof. LUIGI RICCOBONI Prof. ^{ssa} ANGELINA LEVI
<i>Tesoriere</i>	Prof. DOMENICO GARILLI
<i>Archivista</i>	Sig CARLO MOSCARDINI
<i>Revisori dei conti</i>	{ Prof. LUIGI BARBANTI SILVA Prof. DINO COPPINI

Elenco dei periodici scientifici

che arrivano alla Biblioteca della Società dei Naturalisti
e Matematici di Modena

ITALIA

Accademie e Istituti di Cultura. Ministero P. I.

Annali del Museo Civico di Storia Naturale "Giacomo Doria" in Genova.

Annuario dell'Istituto e Museo di Zoologia dell'Università di Napoli.

Atti dell'Accademia dei Fisiocritici in Siena. Atti della Sezione Agricola. Studi della Facoltà Medica Senese.

Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti dell'Accademia Ligure di Scienze e Lettere.

Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti delle Adunanze solenni. Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti dell'Accademia Peloritana dei Pericolanti. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali.

Atti della Società Italiana di Scienze Naturali e del Museo Civico di Storia Naturale in Milano.

Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa.

Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze. Bollettino delle Pubblicazioni Italiane ricevute per Diritto di Stampa.

Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli.

Bollettino della Società Entomologica Italiana.

Bollettino della Società Veneziana di Storia Naturale e del Museo Civico di Storia Naturale in Venezia.

Bollettino dell'Istituto di Entomologia dell'Università di Bologna.

- Bollettino dell'Istituto e Museo di Zoologia della Università di Torino.*
- Bollettino del Museo e degli Istituti Biologici dell'Università di Genova.* Sezione di Biologia Animale.
- Bollettino delle sedute dell'Accademia Gioenia di Sc. Naturali.* Catania.
- Commentari dell'Ateneo di Brescia.*
- Doriana.* Supplemento agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale « G. Doria » in Genova.
- Fragmenta Entomologica.* Roma
- Giornale dell'Accademia di Medicina di Torino.*
- I Georgofili.* Atti dell'Accademia dei Georgofili in Firenze.
- Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.* Parte generale e Atti ufficiali.
- Rendiconti della Classe di Lettere e Scienze Morali e Storiche.
- Rendiconti della Classe di Scienze Matematiche e Naturali.
- Istituto Universitario Navale di Napoli.* Annali pubblicati a cura del Corpo Accademico.
- Memorie della Società Entomologica Italiana.*
- Memorie del Museo Civico di Storia Naturale di Verona.*
- Memorie del Museo di Storia Naturale della Venezia Tridentina.*
- Rivista di Biologia Coloniale.*

ALGERIA

- Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de l'Afrique du Nord.*

ARGENTINA

- Anales de la Sociedad Científica Argentina.*
- Acta Cuyana de Ingenieria.* Universidad Nacional de Cuyo. San Juan.
- Comunicaciones del Instituto Nacional de Investigacion de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia".* Ciencias botánicas, Ciencias Geológicas, Ciencias Zoológicas.
- Revista del Instituto Nacional de Investigacion de las Ciencias Naturales y Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia".* Ciencias Botánicas, Ciencias Geológicas, Ciencias Zoológicas.

AUSTRIA

- Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien.*
Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt.
Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark.
Sitzungsberichte der Oesterreichische Akademie der Wissenschaften.
Math. Naturwiss. Klasse. Abt. I: Biologie, Mineralogie, Erdkunde
und verwandte Wissenschaften.
Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt.
Verhandlungen der Zoologisch-Botanischen Gesellschaft in Wien.

BELGIO

- Annales de la Société Royale de Zoologie de Belgique.*
Annuaire de l'Académie Royale de Belgique.
Bulletin de la Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique.
Bulletin de la Société Royale de Botanique de Belgique.
Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège.
Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.

BRASILE

- Arquivos do Instituto Biologico do São Paulo.*
Arquivos do Jardim Botânico de Rio de Janeiro.
Arquivos do Serviço Florestal de Rio de Janeiro.
Boletim do Instituto de Química Agrícola.
Memórias do Instituto Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro.
Rodriguésia. Revista do Jardim Botânico de Rio de Janeiro.

CANADA

- Canadian Journal of Mathematics.*
Le Naturaliste Canadien.
Proceedings of the Royal Canadian Institute. Series III A.
Transactions of the Royal Canadian Institute.

CECOSLOVACCHIA

Casopis Ceskoslovenske Spelechnosti Entomologické. Acta Societatis Entomologicae Cechosloveniae.

CUBA

Revista de la Sociedad Cubana de Ciencias Fisicas y Matematicas.

DANIMARCA

Videnskabelige Meddelelser fra Dansk Naturhistorisk Forening i København.

EGITTO

Bulletin de la Société Fouad I^{er} d'Entomologie.

FINLANDIA

Acta Botanica Fennica.

Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica.

Acta Zoologica Fennica.

Memoranda Societatis pro Fauna et Flora Fennica.

Societas Scientiarum Fennica. « Commentationes Biologicae ».

Societas Scientiarum Fennica. « Commentationes Physico-Matematicae ».

FRANCIA

Bulletin de la Société des Amis des Sciences Naturelles et du Muséum de Rouen.

Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de Colmar.

Bulletin de la Société d'Histoire Naturelle de Toulouse.

Bulletin de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne.

Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de l'Ouest de la France.
Nantes.

Bulletin de la Société Scientifique de Bretagne. Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles.

Bulletin de la Station Biologique d'Arcachon. Compte-Rendus Administratifs et Travaux des Laboratoires de l'Institut de Biologie Marine de l'Université de Bordeaux.

Bulletin Scientifique de Bourgogne.

Memoires de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne.

GERMANIA

Beiträge zur Entomologie. Deutsches Entomologisches Institut der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin.

Beiträge zur Naturkundlichen Forschung in Südwestdeutschland.

Decheniana - Verhandlungen des Naturh. Vereins der Rheinlande und Westfalens - Bonn.

Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde.

Mitteilungen aus dem Zoologischen Museum in Berlin.

Natur und Volk. Bericht der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft.

Nova Acta Leopoldina. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Naturforscher (Leopoldina) zu Halle - Saale.

Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig - Holstein.

GIAPPONE

Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series I. Mathematics.

Journal of Mathematics. Tokio.

Memoirs of the College of Science, University of Kyoto. Series B.

Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University. Series A: Mathematics.

Nagoya Mathematical Journal.

The Yokohama Mathematical Journal.

Tôhoku Mathematical Journal.

GRAN BRETAGNA

Proceedings of the Royal Physical Society of Edinburgh.
Proceeding of the Royal Society of Edinburgh. Section B (Biology).

ISRAELE

Bulletin of the Independent Biological Laboratoires, Kefar-Malal, P.O.

JUGOSLAVIA

Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Sciences Naturelles.
Glasnik Bioloske Sekcije. Periodicum Biologorum.

KENIA

Journal of the East Africa Natural History Society.

MESSICO

Anales de la Escuela Nacional de Ciencias Biologicas.
Anales del Instituto de Geologia, Universidad Nacional Autonoma de Mexico.

NORVEGIA

Tromso Museum Arshefter Naturhistorisk (Humanistisk).
Acta Borealia A. Scientia. Tromso.
Astarte Tromso Museum Zoological Department.

OLANDA

Acta Physiologica et Pharmacologica Neerlandica.
Archives du Musée Teyler.
Archives Néelandaises de Zoologie.
Nordhoff's Wiskundige Tafels.

POLONIA

- Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Classe II.*
Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Série A: Sciences Mathématiques; Série B: Sciences Naturelles.
Comptes Rendus Mensuels des Séances de la Classe des Sciences et des Lettres.
Mémoires de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Série A: Sciences Mathématiques; Série B: Sciences Naturelles.
Polish Academy of Sciences.
Starunia. Polska Akademia Umiejetnosci.

PORTOGALLO

- Anais da Faculdade de Ciências do Porto.*
Memórias e Estudos do Museo Zoologico da Universidade de Coimbra.
Pubbl. Mus. Lab. Miner. Geol. Universit. Coimbra.

STATI UNITI D'AMERICA

- Annals of the Missouri Botanical Garden.*
Annual Report of the Smithsonian Institution.
Bulletin Buffalo Society Natural Sciences.
Connecticut Academy of Arts and Sciences. Memoirs Transactions.
Cornell University Agricultural Experiment Station. Bulletin. Memoirs.
Illinois Biological Monographs.
Lloydia. A Quarterly Journal of Biological Science.
Notulae Naturae. Academy of Natural Sciences of Philadelphia.
Nuclear Science Abstracts. United States Atomic Energy Commission.
Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia.
Proceedings of the United States National Museum.
Transactions of the Wisconsin Academy. Madison.
United States National Museum. Bulletin.
University of Pennsylvania Publications. Philadelphia.
University of California Publications in Botany, in Entomology, in Zoology.

SVEZIA

*Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala.
Research Work published in Sweden.*

SVIZZERA

*Bulletin da la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles.
Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.
Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles.
Memoires Soc. Neuchâteloise Sc. Naturelles.
Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern.
Neujahrsblatt Naturforschenden Gesellschaft. Zürich.
Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel.
Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich.*

VENEZUELA

Revista del Colegio de Ingenieros de Venezuela.

Adunanza del 5 febbraio 1954, ore 17, (Aula delle Conferenze dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Papoff, Riccoboni, Moscardini, Bellanca, Balli, Bertolani, Ansaloni, Vezzosi, Genta, Pierucci, Barbieri, Croatto, Cattaneo, Garilli, Ranzoli.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni:

BRACALI G.: *Aspetti anatomo-istologici dell'ipotalamo nelle varie neoplasie maligne.*

MOSCARDINI C.: *Primo contributo alla conoscenza della fauna della Val Sabbia (Vercelli).*

GENTA V.: *Scambio isotopico tra Piombo tetraetile e Piombo metallico radioattivo.*

VEZZOSI I.: *Cinetica di corrosione del Cadmio in acido cloridrico.*

CALIUMI M.: *Indagini polarografiche dei complessi chiridrici del Piombo.*

Alle ore 19, su proposta del socio Prof. Riccoboni, l'adunanza viene sciolta, rimandando le tre ultime comunicazioni all'ordine del giorno ad una prossima seduta.

Processi verbali delle adunanze

Anni 1954-1955

Adunanza del 24 marzo 1954, ore 16,30 (Aula delle Conferenze dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Balli, Croatto, Riccoboni, Moscardini, Papoff, Ranzoli.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni:

PAPOFF P.: *Misure di conducibilità del sistema acqua-acido acetico-acido cloridrico.*

FIORANI M.: *Termodinamica del sistema fusso cadmio-rame.*

TAGLIAVINI G.: *Equilibri eterogenei del sistema acqua-benzolo-acido acetico.*

Alle ore 18,30, su proposta del Prof. Riccoboni, la seduta viene sospesa, rimandando alla prossima adunanza la comunicazione del Dr. Biancani.

Adunanza del 7 aprile 1954, ore 16,30 (Aula delle Conferenze dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Riccoboni, Tappi, Croatto, Bonacini, Perilli-Fedeli, Reggiani, Barbieri, Garilli, Pierucci.

Viene proposto quale nuovo socio il Dr. Azzo Curini Galletti, che già appartenne alla Società; la proposta (presentata dai soci Pierucci e Garilli) è accettata all'unanimità.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni scientifiche:

GARILLI D.: *Cinetica di idrolisi di alogeno-derivati.*

BARBIERI G.: *Effetto dell'acqua sull'acetolisi del cloruro di benzile.*

BIANCANI M.: *Comportamento di un potenziometro Brown nell'impiego polarografico.*

Sulla prima di tali comunicazioni prendono la parola i soci Croatto, Tappi e Riccoboni.

La seduta ha termine alle ore 19.

Adunanza del 5 maggio 1954, ore 17, (Aula delle Conferenze dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Bertolani, Coppini, Rimediotti, Tappi, Gallitelli, Montanaro, Ranzoli.

Vengono proposti quali nuovi soci il Dr. Emilio Bellini, la Dr. Wanda Savino, presentati dai soci Gallitelli e Montanaro; la proposta viene accettata all'unanimità dai presenti. I nuovi soci partecipano alla seduta.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni:

COPPINI D. e GRASSI G.: *Sui composti carbowax - jodio.*

TAPPI G. e MONZANI A.: *Sul principio antifungino dell'Oospora vire-scens.*

TAPPI G. e MENZIANI E.: *Sui pigmenti del polline di Lilium mantchuricum.*

RIMEDIOTTI U.: *Progetto di nomenclatura generale degli strumenti di misura.*

BELLINI E.: *Rapporti tra Ehrenbergina Dinapolii Giannotti e Burseolina Calabra Seguenza.*

La seduta ha termine alle ore 18.

Adunanza del 13 maggio 1955, ore 17 (Aula V dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Spada, Coppini, Balli, Bertolani, Berto-

lani-Marchetti, Cameroni, Moscardini, Ferrarini, Ranzoli. Funge da Segretario il Dr. Ranzoli.

Viene discussa la data da stabilire per l'elezione del nuovo Presidente ed il rinnovamento delle cariche in seno al Consiglio Direttivo. Viene proposta e accettata all'unanimità la data del 31 maggio, alle ore 18.

Viene proposta quale nuova socia la Dr. Licia Lugli, presentata dai soci Vannini e Ranzoli. La proposta è accettata all'unanimità e la nuova socia partecipa alla seduta.

Viene tenuta la seguente comunicazione scientifica:

SPADA A. e CAMERONI R. *Sui pigmenti del Morus Alba*. Nota II.

La seduta è tolta alle ore 18.

Adunanza del 31 maggio 1955, ore 18 (Aula II dell'Università).

Presiede il Presidente prof. Enrico Vannini.

Sono presenti i soci: Pierucci, Riccoboni, Barbanti-Silva, Bonacini, Depietri, Bertolani, Bertolani-Marchetti, Spada, Balli, Coppini, Cameroni, Garilli, Moscardini, Roveri, e (arrivati in ritardo) Manara e Levi.

È all'ordine del giorno l'elezione del nuovo Presidente e del nuovo Consiglio di Presidenza, per il triennio 1955-1958.

Il Presidente uscente Prof. Vannini tiene una breve relazione sull'attività della Società nell'ultimo triennio. Il Tesoriere Prof. Garilli espone la situazione finanziaria, che è in attivo. Il Presidente quindi dà lettura delle norme dello Statuto riguardanti l'elezione del Presidente e delle Cariche Sociali. Fa rilevare che il Presidente, i Vicepresidenti ed i consiglieri uscenti non possono venire rieletti immediatamente nella stessa carica, lo possono invece il Tesoriere e l'Archivista-Bibliotecario. Uno dei Vicepresidenti ed uno dei Consiglieri debbono essere scelti tra persone estranee all'insegnamento universitario. Si stabilisce che i revisori dei conti possano venire scelti tra le persone che già occupavano la medesima carica. Il nuovo Presidente ed il nuovo Consiglio Direttivo dureranno in carica un triennio, e cioè fino al 31 maggio 1958.

Le votazioni vengono fatte, a scrutinio segreto, successivamente per le varie cariche. Vengono nominati scrutatori i soci Bonacini e Bertolani-Marchetti.

Elezione del Presidente:

Soci presenti e votanti	15
<i>Voti ottenuti:</i>	
Giuseppe Lovera . . .	14
Schede bianche . . .	1

Elezione dei due Vicepresidenti:

Soci presenti e votanti	16
<i>Voti ottenuti:</i>	
Draghetti	11
Manara	5
Vannini	5
Serra	3
Riccoboni	2
Montanaro-Gallitelli .	1
Negri	1
Zampighi	1
Bertolani-Marchetti .	1
Barbanti-Silva . . .	1
Benassati	1

Si procede al ballottaggio fra i soci Manara e Vannini, che hanno ottenuto un egual numero di voti:

Soci presenti e votanti	16
<i>Voti ottenuti:</i>	
Manara	9
Vannini	4
Schede bianche . . .	2
Schede nulle	1

Elezione dei quattro consiglieri:

Soci presenti e votanti	17
<i>Voti ottenuti:</i>	
Magiera	11
Spada	11
Riccoboni	8
Levi	6

Vannini	5
Bonacini	4
Montanaro-Gallitelli .	4
Coppini	3
Bertolani	3
Serra	3
Negri	2
Gallitelli	2
Bertolani-Marchetti .	2
Pierucci	1
Benassati	1
Garilli	1
Zampighi	1

Elezione dei due revisori dei conti:

Soci presenti e votanti 17

Voti ottenuti:

Barbanti-Silva	11
Coppini	10
Roveri	4
Cameroni	4
Bonacini	1
Magenes	1
Depietri	1
Pierucci	1

Viene quindi stabilito all'unanimità che alla carica di Tesoriere venga confermato il Prof. Domenico Garilli e che a quello di Archivist-Bibliotecario venga eletto il socio Sig. Carlo Moscardini.

In seguito alle votazioni il Consiglio di Presidenza risulta così stabilito:

<i>Presidente:</i>	Prof. Giuseppe Lovera
<i>Vicepresidente:</i>	{ Prof. Alfonso Draghetti Prof. Carlo Felice Manara
<i>Consiglieri:</i>	{ Ing. Ubaldo Magiera Prof. Alberto Spada Prof. Luigi Riccoboni Prof. Angelina Levi

<i>Tesoriere:</i>	Prof. Domenico Garilli			
<i>Archivista-Bibliotecario:</i>	Sig. Carlo Moscardini			
<i>Revisori dei Conti:</i>	<table><tr><td rowspan="2">{</td><td>Prof. Luigi Barbanti-Silva</td></tr><tr><td>Prof. Dino Coppini</td></tr></table>	{	Prof. Luigi Barbanti-Silva	Prof. Dino Coppini
{	Prof. Luigi Barbanti-Silva			
	Prof. Dino Coppini			

Il Presidente uscente ringrazia per la fiducia accordatagli nel passato triennio e informa che al nuovo Presidente ora eletto, Prof. Giuseppe Lovera, oggi assente, verrà data comunicazione della nomina mediante telegramma. Il vicepresidente eletto, Prof. Carlo Felice Manara, ringrazia l'assemblea a nome di tutto il nuovo Consiglio Direttivo, per la fiducia accordata.

La seduta è tolta alle ore 19,30.

Adunanza del 14 dicembre 1955, ore 18, (Aula dell'Istituto di Fisica dell'Università).

Presiede il Presidente Prof. Giuseppe Lovera.

Sono presenti i soci: Pierucci, Riccoboni, Vannini, Barbanti-Silva, Spada, Garilli, Balli, Coppini, Bertolani, Bertolani-Marchetti, Ranzoli, Bonacini, Depietri, Perilli-Fedeli, Roveri, Papoff, Barbieri G., Cameroni, Moscardini.

Vengono tenute le seguenti comunicazioni:

BONACINI C. e PERILLI-FEDELÌ R.: *Inibizione spettroscopica anomala:*
a) Scintilla fra elettrodi di sali fusi incandescenti.

BONACINI C. e PERILLI-FEDELÌ R.: *Inibizione spettroscopica anomala:*
b) Scintilla fra elettrodi di metalli fusi incandescenti.

FERRARI E., PAPOFF P. e RICCOBONI L.: *Relais elettronico ad intermitenza per termoregolazione.*

MOSCARDINI C.: *Secondo contributo alla conoscenza della fauna della Valsabbia.*

Prendono la parola sulle prime due comunicazioni il Prof. Riccoboni e il Prof. Pierucci.

Vengono in seguito accolti tra i nuovi soci la Dr. M. Teresa Bernabei (presentata dai soci Spada e Cameroni), il Dr. Giuseppe Cor-

tesi (presentato dai soci Spada e Cameroni) e il Dr. Codige (presentato dai soci Garilli e Coppini).

Prende poi la parola il Sig. Presidente per avvertire che uscirà quanto prima un nuovo volume degli Atti, relativo agli anni 1954-55.

Viene stabilito che le prossime adunanze verranno tenute nel periodo febbraio-marzo e prima della fine delle lezioni.

La seduta è tolta alle ore 19,30.

COMUNICAZIONI

Sui composti carbowax-iodio

I « carbowax », glicoli polietilenici del tipo



sono prodotti che hanno acquistato notevole importanza in Farmacia come eccipienti e veicoli in varie forme farmaceutiche (unguenti, suppositori, lozioni) sia per la solubilità in acqua, sia per le loro proprietà emulsionanti e disperdenti.

Dosando per via iodometrica l'acido p-aminosalicilico e i suoi sali di calcio e di sodio in supposte aventi come eccipiente « carbowax 4000 », E. Costa e G. Grassi (1) notarono la formazione di un precipitato bruno, il quale scompariva lentamente aggiungendo soluzione di tiosolfato. Inoltre D. Coppini e R. Cameroni (2), prendendo successivamente in esame il comportamento dei « carbowax 4000 e 1500 » con i reattivi degli alcaloidi, constatarono che, con quelli costituiti da ioduri doppi (Bouchardat, Mayer, Marmè, Dragendorff), si ottengono abbondanti precipitati, di colore dal giallo al bruno. Comportamento analogo ha pure riscontrato U. Gallo per altri tensioattivi non ionici (3) con i reattivi di Dragendorff e di Bouchardat e per gli stessi « carbowax » (4) con il reattivo di Dragendorff.

In seguito a queste osservazioni, abbiamo deciso di esaminare la reazione dei « carbowax » con lo iodio e le proprietà del prodotto che si forma, lavorando sia con il « carbowax 4000 » che con il « 1500 ».

Dalle nostre ricerche è risultato che nei precipitati ottenuti facendo reagire in soluzione acquosa « carbowax » e iodio, quest'ultimo si può titolare con soluzione di tiosolfato sodico, e che la

quantità di iodio fissato dal «carbowax 4000» è superiore a quello fissato dal prodotto «1500» (74% rispettivamente 68% circa). Per quanto riguarda il prodotto «carboxax 4000-iodio» l'analisi elementare ci ha permesso di stabilire che per ogni gruppo ($\text{CH}_2\text{O.CH}_2$) si fissa un atomo di iodio.

Abbiamo inoltre constatato che dai prodotti sopradetti lo iodio si libera con una certa facilità, e pertanto abbiamo iniziato ricerche intese a stabilire una loro eventuale azione antisettica, simile a quella del composto che lo iodio forma con il polivinilpirrolidone (5).

Abbiamo potuto osservare, in ricerche preliminari, che le due sostanze, sia «in vitro» che «in vivo», posseggono azione antisettica e, se impiegate in piccola quantità, esplicano azione cicatrizzante sulle ferite. Non è stato peraltro ancora possibile, causa la scarsa solubilità in acqua dei prodotti, valutarne il coefficiente fenolico e le altre caratteristiche intese a definire i limiti di una loro eventuale pratica applicazione. Su queste ricerche ci riserviamo di riferire in seguito.

PARTE SPERIMENTALE.

Dosamento del «carbowax 4000». Come abbiamo detto, il «carbowax» reagisce in soluzione acquosa con le soluzioni iodo-iodurate, con formazione di un precipitato bruno.

Abbiamo anzitutto indagato se la reazione tra «carbowax» e iodio era quantitativa e tale da permettere il dosamento del «carbowax» stesso; siamo così riusciti a mettere a punto con successo un metodo basato sulla precipitazione quantitativa del prodotto ad opera di una soluzione di iodio 0,1 N e successiva titolazione dello iodio fissato impiegando una soluzione di tiosolfato sodico 0,1 N.

REATTIVI:

Soluzione di iodio 0,1 N

Soluzione di tiosolfato sodico 0,1 N

Soluzione di ioduro di potassio al 10%

Cloroformio puro

Salda d'amido.

Procedimento: mg 100 di «carbowax», pesato in provettone da centrifuga ($3,5 \times 10$ cm.), vengono sciolti in ml 5 di acqua, quindi, agitando cautamente, si aggiungono, a gocce, da una buretta, ml 25 di soluzione di iodio 0,1 N; si forma subito un abbondante precipitato bruno, che viene lasciato in riposo per un'ora. Si centrifuga per 15 minuti, si decanta la soluzione limpida ancora colorata in giallo-bruno per l'eccesso di iodio e il precipitato si lava con ml 5 di acqua,

facendola scendere lungo le pareti del provettone; si centrifuga nuovamente per 2-3 minuti, si decanta l'acqua e si ripete il lavaggio ancora due volte con ml 5 di acqua ogni volta.

Al precipitato contenuto nel provettone si aggiungono ml 5 della soluzione di ioduro di potassio al 10% e ml 5 di cloroformio. Agitando meccanicamente, la miscela si colora in bruno perchè lo iodio si libera con una certa facilità dal prodotto di adsorbimento, sciogliendosi dapprima nel cloroformio e passando successivamente nella soluzione di ioduro potassico.

Senza interrompere l'agitazione, si fa gocciolare da una buretta la soluzione di tiosolfato sodico 0,1 N e quando la colorazione è appena paglierina si termina la titolazione in presenza di salda d'amido; si deve aggiungere a goccia a goccia il tiosolfato fino a che la colorazione azzurra non riappare più anche dopo prolungata agitazione.

Per cogliere il punto finale della titolazione occorrono in media 30 minuti, perchè il prodotto «carbowax-iodio» si raccoglie al fondo del provettone in gocce oleose che stentano un poco a reagire.

Dai risultati riportati nella tab. 1 si deduce che 1 mg di «carbowax 4000» consuma circa mg 2,72 di iodio, perciò dividendo per questo valore i mg di iodio consumato da mg 100 di sostanza, si risale, con buona approssimazione, alla percentuale di «carbowax».

TABELLA 1

Carbowax 4000 mg	Iodio 0,1 N aggiunto ml	Tiosolfato 0,1 N consumato ml	Iodio aggiunto mg	Iodio adsorbito mg	Iodio adsorbito %
100	25,51	21,68	323,74	275,14	73,34
100	25,51	21,27	323,74	269,93	72,96
100	30,61	21,47	388,47	272,47	73,15
100	30,61	21,50	388,47	272,86	73,17
100	30,61	21,48	388,47	272,60	73,16

Le determinazioni sono state eseguite con «carbowax 4000» del commercio.

Per confermare questi dati abbiamo preparato il prodotto di adsorbimento «carbowax 4000-iodio» nel seguente modo: a mg 200 di «carbowax 4000», sciolto in ml 10 di acqua, abbiamo aggiunto, lentamente ed agitando, ml 50 di soluzione di iodio 0,1 N. Dopo un'ora abbiamo centrifugato, lavato ripetutamente con acqua ed essiccato il prodotto all'aria.

Abbiamo così ottenuto una sostanza bruno-nera con riflessi metallici, poco solubile a temperatura ambiente in etere etilico ed in etere acetico, abbastanza in glicerina con colorazione bruna; poco solubile in benzolo ed in cloroformio con colorazione violetta. In alcoole etilico di 95° a temperatura ambiente è discretamente solubile con colorazione bruna, mentre vi si scioglie completamente per riscaldamento; lasciando raffreddare si ottiene un precipitato bruno. Una cristallizzazione non è peraltro possibile, perchè il nuovo prodotto ha un titolo in iodio

inferiore. È stata perciò sottoposta ad analisi la sostanza di prima precipitazione (lo iodio è stato determinato col metodo di Carius)):

trov. %:	C 13,49;	H 2,70;	J 74,03;
per $(C_2H_4O)_J$ calc.	14,05;	2,35;	74,23.

Dosamento del «carbowax 1500». Anche per questo prodotto abbiamo applicato il metodo precedentemente descritto. Abbiamo però constatato (vedi tab. 2) che, a differenza del «carbowax 4000», il prodotto «1500» precipita quantitativamente solo se in presenza di un notevole eccesso di iodio.

TABELLA 2

Carbowax 1500 mg	Iodio 0,1 N aggiunto ml	Tiosolfato 0,1 N consumato ml	Iodio aggiunto mg	Iodio adsorbito mg	Iodio adsorbito %
100	25,50	15,04	323,62	190,87	
100	27,54	15,55	349,51	197,34	
100	30,60	16,99	388,34	215,42	68,31
100	35,70	16,70	453,06	211,93	67,94
100	40,80	16,88	517,79	214,22	68,26
100	51,00	17,08	647,24	216,76	69,43
100	61,20	16,88	776,68	214,22	68,26

Le determinazioni sono state eseguite con «carbowax 1500» del commercio contenente l'1,46% di umidità.

Come già abbiamo detto, la quantità di iodio fissato dal «carbowax 1500» è leggermente inferiore a quello che viene assorbito dal «4000». Per questo prodotto il fattore approssimato per risalirne alla percentuale è 2,14.

RIASSUNTO

I «carbowax 4000 e 1500» reagiscono con le soluzioni iodo-iodurate con formazione di un precipitato bruno; gli AA. hanno potuto stabilire che per ogni gruppo $(CH_2 \cdot O \cdot CH_2)$ si fissa un atomo di iodio. In base a tale comportamento è stato messo a punto un metodo di dosamento dei due polimeri per via iodometrica.

I prodotti di adsorbimento delle due sostanze con lo iodio si sono dimostrati dotati di azione antisettica e cicatrizzante.

Maggio 1954.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Boll. Chim. Farm., 91, 227 (1952)
- (2) Idem, 92, 363 (1953)
- (3) Idem, 92, 332 (1953)
- (4) Il Farmaco, Ed. Sc., 8, 706 (1953)
- (5) Chem. Eng. News, 29, 664 (1951).

Sezioni col sistema "rhodoid,, ("dry peel,,") nello studio strutturale di macro- e microfossili in rocce calcaree e silicee

È noto che è possibile eseguire esami indicativi di calcari fossiliferi staccando da una parete tirata a pulimento una sottile squama per mezzo di una lamina di celluloido o rhodoid.

Questo metodo introdotto da Stenberg e Belding (1) è estremamente semplice e viene usato oggi nelle industrie petrolifere, accompagnato da diversi accorgimenti — colorazioni, impregnazioni ecc. — per mettere meglio in evidenza le strutture scheletriche sulla ganga che le contiene (2).

Il pezzo calcareo viene perfettamente lisciato sulla superficie che interessa, poi posto per 10-15 secondi in una soluzione al 5% di acido cloridrico, avendo cura di non imprimere movimenti al liquido.

Tolto con cautela il pezzo, lo si pone in un bagno di acqua distillata, per un paio di minuti; poi in stufa ad asciugare.

In tutte queste operazioni come nella successiva è indispensabile che venga mantenuta l'orizzontalità della superficie lucidata.

Su questa, ben asciutta, si fa cadere qualche goccia o uno spruzzo di acetone, avendo cura che bagni tutta la superficie senza essere in eccessiva quantità: indi, prima che questo evapori, si appoggia sulla superficie una lamina di rhodoid di spessore non superiore a mm. 0,4, facendo in modo che non si formino bolle d'aria. Dopo alcune ore si può distaccare la lamina, alla quale è rimasta attaccata una squama di calcare in cui sono perfettamente distinguibili le strutture di origine organica dalla matrice.

(1) STENBERG R. M. e BELDING H. F., *Dry Peel Technique*, Journ. of Pal., 16. Tulsa, 1942.

(2) MONTANARO GALLITELLI E., *Il Permiano del Sosio e i suoi Coralli*, «Palaeontogr. Ital.»), vol. 49. Pisa, 1954.

Come si è detto, tale metodo è usato con una certa frequenza nei laboratori micropaleontologici. I vantaggi consistono:

1) in un enorme risparmio di tempo rispetto all'esecuzione delle normali sezioni sottili, con assai minor rischio, in particolare se si tratta di materiale poco coerente;

2) in un risparmio di campione, quando questo sia unico o raro, o quanto meno qualora sia troppo ridotto per poterne segare il pezzo per la sezione.

Questi sono in sostanza i due soli veri vantaggi del metodo, in quanto, ovviamente, ne sono noti gli svantaggi:

1) per quanto la squama sia sottile, una diagnosi *specific*a di microforaminiferi riesce azzardata qualche volta, per sbavature di certi contorni, in seguito a irregolare attacco delle parti esposte;

2) la diversità delle strutture in uno stesso guscio nei microforaminiferi è tale, che può accadere che solo in parte esse vengano impresse sulla lamina.

Credo quindi che il metodo, così come introdotto e suggerito nelle sue applicazioni da di Napoli (3) possa essere utilmente usato soltanto nelle industrie, per osservazioni preliminari, puramente indicative.

È invece partendo secondo un altro criterio, che mi sembra che il metodo possa trovare ottima applicazione anche in indagini fra le più delicate nel campo della Paleontologia.

I. Sezioni per esame di strutture scheletriche in macrofossili.

Venni a conoscenza del metodo quando avevo appena terminato un lavoro su una fauna ad Antozoi del Permiano di Sicilia.

La fauna era di interesse enorme: in compenso gli esemplari erano di una scarsità disperante, in molti casi uno o al massimo due per ogni specie. Se si mette questo dato al confronto con le migliaia di esemplari per molte specie esistenti a Graz, provenienti dal bacino coevo dell'isola di Timor, ci si può render conto delle condizioni di inferiorità in cui ci si trovava per questo studio, che,

(3) S. DI NAPOLI ALLIATA, *Stratigrafia di un sondaggio eseguito in corrispondenza alla « Pietra di Salomone » presso Palazzo Adriano (Palermo)*. Cons. Naz. d. Ricerche, « Contr. di Sc. Geol. », III. Roma, 1953.

come è noto agli specialisti di questa branca, trova il suo fondamento non sulla morfologia esterna ma sui caratteri delle strutture interne. Non possedendo ancora una tagliatrice, dovetti procedere eseguendo a mano, con seghe da orologiaio, fette di mm. 1-2 dai rarissimi esemplari per trarne qualche sezione sottile. Gli esemplari più interessanti si aggiravano su un'altezza di 1-2 cm. e avevano una larghezza minima di 1-2 millimetri. Ma logicamente si perdettero gli spessori dei tagli: ed è noto che nell'esame dello sviluppo ontogenetico di Pterocoralli, in esemplari così piccoli, occorre seguire le modificazioni per frazioni di millimetro. Di una specie possedevo due esemplari: uno fu tagliato longitudinalmente (era alto cm 1,9) e non si fece alcuna sezione sottile, allo scopo di risparmiare il pezzo; l'altro individuo fu utilizzato per sezioni trasverse: si ottennero tre sezioni sottili e si documentò con disegni la serie di superfici lucide che via via si presentavano con la smerigliatura.

In sostanza:

- 1) dell'esemplare non restano che tre sezioni sottili;
- 2) le altre indicazioni di struttura sono in disegni, di cui manca per forza maggiore la documentazione.

Già O. SCHINDEWOLF (4), nel presentare il suo magistrale lavoro sullo scheletro di Polycoelie e Plerophyllie, di cui pure aveva larghissime disponibilità in fatto di esemplari, aveva fatto presente la difficoltà incontrata e la pazienza enorme che occorre per mettere in evidenza le variazioni di impalcature settali.

Pensai quindi che il metodo delle squame secche potesse essere prezioso in questo caso particolare, e in genere ovunque si debba conservare la traccia di sviluppo ontogenetico non trascurando praticamente nemmeno il minimo spessore dei pezzi in esame.

I risultati ottenuti dalla mia allieva dr. Savino, nello studio di alcuni Antozoi isolati di San Cassiano si sono dimostrati soddisfacenti, e tali da incoraggiare a proseguire con questo metodo (5).

Anche in questo caso, tuttavia, occorre fare la pregiudiziale dei limiti ben netti che il metodo impone.

Il sistema delle squame si presta egregiamente per esami struttu-

(4) SCHINDEWOLF O., *Zur Kenntnis der Polycoelien und Plerophyllen*. Reichsamt f. Bodenforsch., N. Folge, H. 204. Berlino, 1942.

(5) SAVINO W., *Osservazioni sull'ontogenesi di alcuni coralli degli «strati di S. Cassiano» di Cortina d'Ampezzo*. «Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena». Modena, 1954.

rali intesi come esami delle impalcature degli elementi scheletrici interni (per gli Antozoi: inserzioni settali, esistenza o meno di carene e loro andamento, natura della columella, ecc.; per i Brachiopodi:



Fig. 1 - Sezione con sistema «Rhodoid» di *Khmeria importans* (De Greg.)
Mont. Gall.

esame del tipo e dello sviluppo del brachidio, dei caratteri del guscio ecc.); ma non può prestarsi per le strutture minute dello scheletro, almeno fino allo stato attuale del metodo.

Così, è noto che uno dei criteri sistematici più recenti nella conoscenza dei Pterocoralli e dei loro rapporti con i Ciclocoralli sembra dato dalla struttura minuta dei setti, in altre parole dal modo col quale i minuscoli cristalli calcitici si associano in fibre semplici, fascetti di fibre, lamelle o allineamenti trabecolari o diffuso-trabecolari. Questo non si può vedere con questo metodo, che fino al momento attuale è logicamente troppo grossolano per tale scopo.

D'altra parte dobbiamo considerare che per conoscere la struttura minuta di un corallo è sufficiente una sola sezione sottile, in qualunque punto, dato che il tipo strutturale non è variabile con l'età; mentre è proprio per la variabilità ontogenetica delle inserzioni settali che è necessaria tutta la gamma delle sezioni a partire dall'insorgenza del calice (e in questo punto il diametro può essere tra 1 e 2 mm), fino allo stadio adulto e senile.

Gli studi sulla filogenesi dei Coralli basati sul criterio della variabilità ontogenetica delle inserzioni settali sono stati finora poco intensi, per le grandi difficoltà tecniche incontrate. È in parte per questa ragione che il criterio delle strutture minute, messo in evidenza dalla Ogilvie e rimasto nel silenzio per decine di anni, trova successo ora (Wang) per la indipendenza di questo carattere dagli impulsi esterni, ma anche per la maggiore semplicità di indagine che richiede.

È ora sperabile che con l'applicazione del metodo ora descritto sia possibile eseguire più di frequente e con complete documentazioni gli esami ontogenetici delle formole settali; dalle quali tanti dati nuovi sono venuti in luce in questi ultimi anni, a colmare in parte le lacune filogenetiche fra forme paleozoiche e madreporari.

II. *Applicazione all'esame di fossili silicei.*

Un'altra limitazione era posta dal metodo: cioè la natura della roccia da attaccare, che non poteva ovviamente essere se non calcarea.

Si trattava di vedere se era possibile ottenere qualche risultato con rocce e scheletri silicei. Questo ha un certo interesse in quanto al di fuori ed oltre agli scheletri originariamente silicei, sono note intere faune completamente silicizzate: cito ad esempio la celebre fauna a Brachiopodi del Permiano superiore della Guadalupa.

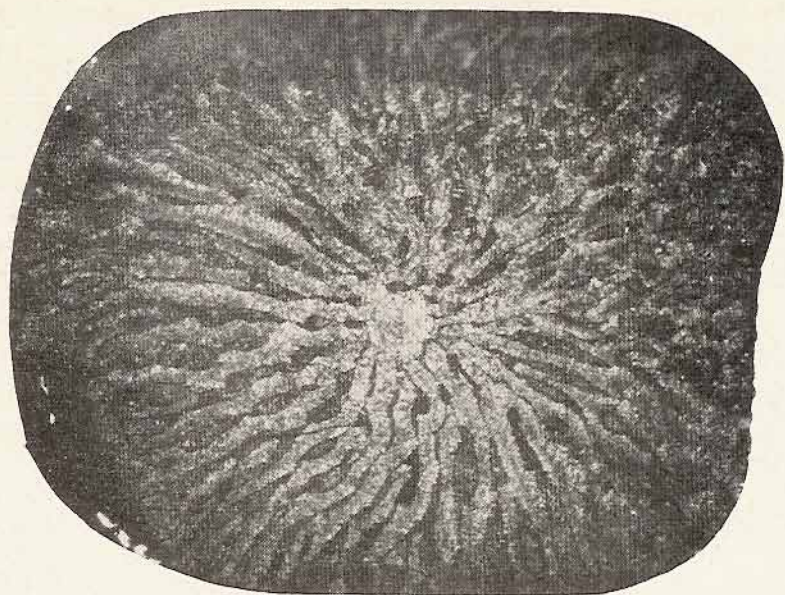
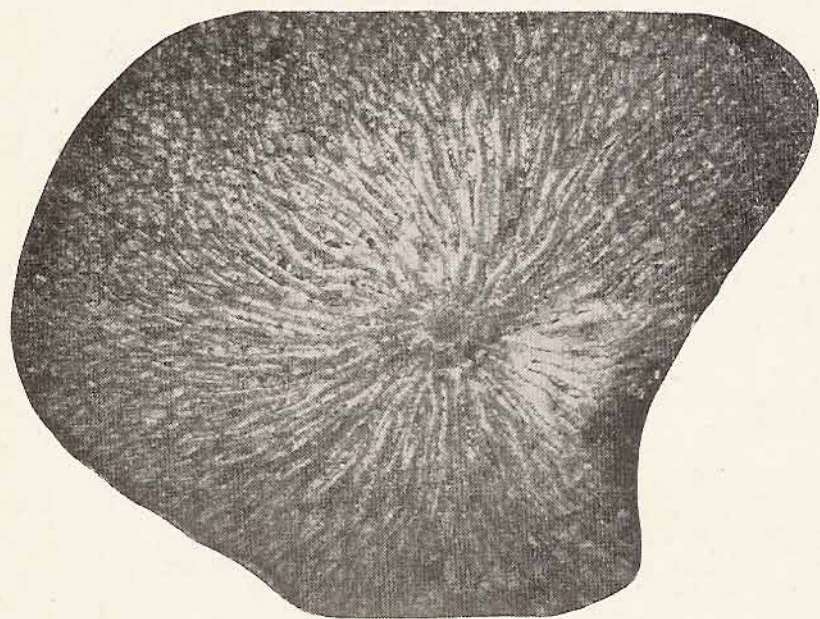


Fig. 2 - Sezioni con sistema « Rhodoid » di *Omphalophyllia boletiformis* V.

Avendo trovato il dr. E. BELLINI nelle argille scagliose dello Scandianese un ciottolo siliceo con foraminiferi in cui subito mi parve di riconoscere una forma non ancora riconosciuta nell'Appennino e di sicuro significato stratigrafico, volli tentare il trattamento in parola sostituendo l'acido fluoridrico a quello cloridrico. La soluzione è variabile dal 50% al 30% a seconda della profondità dell'attacco desiderata in rapporto all'oggetto dell'indagine. Naturalmente, questo metodo richiede maggiori precauzioni per la natura dell'acido utilizzato.

Alcuni tentativi sono stati necessari, prima di raggiungere risultati soddisfacenti. Certamente, anche questi potranno essere migliorati: si ha la convinzione per altro, che l'applicazione a rocce silicee (si intende sempre nel campo delle indagini su macroforaminiferi o su impalcature di macrofossili) possa dare risultati almeno altrettanto chiari quanto per rocce calcaree.

È logico che valgono gli stessi limiti riconosciuti per le squame calcaree. Anche in tal caso, però, l'esame indicativo è sufficiente per una diagnosi almeno generica (e in questo caso ciò era sufficiente per un reperto stratigrafico).

Sarebbe comunque interessante poter applicare il metodo allo studio di Silicospongiae e Brachiopodi nei quali è indispensabile l'esame dell'apparato brachiale. Meno utile credo possa essere nel caso di Radiolari, date le dimensioni estremamente ridotte di questi scheletri.

Modena, Istituto di Geologia dell'Università.

Rapporti tra *Ehrenbergina Dinapolii* Gianotti e *Burseolina calabra* Seguenza

Nell'esame micropaleontologico di un livello tortoniano dell'Appennino reggiano ebbi modo di separare i rappresentanti di una specie di Foraminifero, tipico per questo orizzonte, e la cui posizione sistematica mi è sembrata degna di attenzione. Contemporaneamente all'esame della microfauna in parola usciva, nel 1953, un lavoro di GIANOTTI (1) nel quale veniva illustrata una nuova specie di Foraminifero tortoniano — *Ehrenbergina Dinapolii* GIANOTTI — che, benchè mal figurata (è rappresentata solo da cattive fotografie non corredate da disegni), è accuratamente descritta, e risponde esattamente alla forma da me trovata anche in un livello coevo di altra regione. Pochi mesi fa ho potuto consultare un atlante inedito («Stratigrafia micropaleontologia della Pianura Padana») a cura dell'AGIP, in cui la stessa specie è indicata con il nome di *Ehrenbergina padana* (senza nome di aut.). Data l'identità delle due forme e dato che il nome proposto ed adottato dall'AGIP non fu documentato (per quanto la specie fosse nota agli specialisti del Laboratorio da molti anni) con pubblicazione di sufficiente descrizione ed illustrazione, come richiedono le regole internazionali di nomenclatura, il nome è da ritenere invalido e da porre in sinonimia di quello del GIANOTTI.

A questo punto la ricerca bibliografica mi portò ad ulteriori osservazioni, che ritengo non prive di un certo interesse. Esiste una specie del SEGUENZA, rinvenuta pure nel Tortoniano (Calabria) della quale l'autore ci diede una descrizione ed una figura nel 1880 (2).

(1) GIANOTTI A. (1953), pag. 40, tav. IV fig. 2-5.

(2) SEGUENZA G. (1879), pag. 138, tav. XIII, fig. 7.

Si tratta di *Burseolina calabra* SEGUENZA. Come la forma della quale ho parlato sopra, è un tipo subsferico, planispirale, a spira involuta, allargantesi ad ascia nell'ultima camera, a solchi spirali ben visibili, ravvicinati, ad apertura semilunare asimmetrica a metà circa della parete che chiude l'ultima camera. Il SEGUENZA ritenne che questa nuova singolare specie non potesse ascriversi ad alcun genere noto, per cui considerò la specie *calabra* come genotipo di un nuovo genere, *Burseolina* SEGUENZA.

« Conchiglia globosa molto analoga a quella delle Pullenia, ma nelle ultime logge offrente un ingrandimento straordinario in modo che nell'ultimo estremo della spirale diviene elargata e prominente, portando un'apertura in forma arcuata alla parte superiore dei tramezzi. Per quest'ultimo carattere il nuovo genere distinguesi dal precedente, e dal seguente, che portano l'apertura alla base dei setti ». (loc. cit.).

Data la somma di caratteri in comune con la specie di cui si tratta, ho creduto di dover approfondire l'indagine in questo senso. In altre parole:

1) Se è provabile una identità tra la forma *calabra* di SEGUENZA e quella di GIANOTTI (E. *padana* AGIP), la forma *Dinapolii* GIANOTTI entra in sinonimia della vecchia specie di SEGUENZA.

2) Si impone l'esame della validità del genere *Burseolina*.

Per risolvere il primo problema ho a disposizione, del SEGUENZA, soltanto descrizione e figura. In questa si può dire che la concordanza con i tipi di GIANOTTI (Tortona), quelli trovati dall'AGIP (Tortoniano Pianura padana) e quelli da me rinvenuti nel Tortoniano di Scandiano, è completa, se si eccettua un elemento di notevolissima importanza, elemento che purtroppo non è chiarito dal SEGUENZA, forse per la sua scarsa evidenza sugli esemplari (come del resto anche oggi si osserva) pur con mezzi di indagine assai più perfezionati di quelli in uso settant'anni fa. Si tratta del modo di accrescimento delle camere. Nei nostri esemplari, come in quelli di *Ehrenbergina Dinapolii* GIANOTTI, le camere, complanate (= a suture non depresse) appaiono in accrescimento biseriale ad un attento esame al binoculare. Per *Burseolina calabra*, SEGUENZA nella descrizione nota soltanto: « Le cavità sono appena distinte all'esterno » e quanto alla figura, egli ce la presenta con accrescimento nel complesso uniseriale. Se così fosse, la forma *calabra* troverebbe il suo posto in tutt'altra famiglia, e cioè fra i *Nonionidae*. Ma è da tener presente l'esitazione mostrata da SEGUENZA a questo proposito

nella sua descrizione ed anche nell'esemplare figurato. Vediamo infatti nella figura come una camera sia limitata al lato dorsale senza raggiungere la zona ventrale, a differenza di quanto avviene nelle forme monoseriali e di quanto, del resto, egli stesso indica per le altre suture. Ed inoltre, pur non avendo gli esemplari a disposizione,

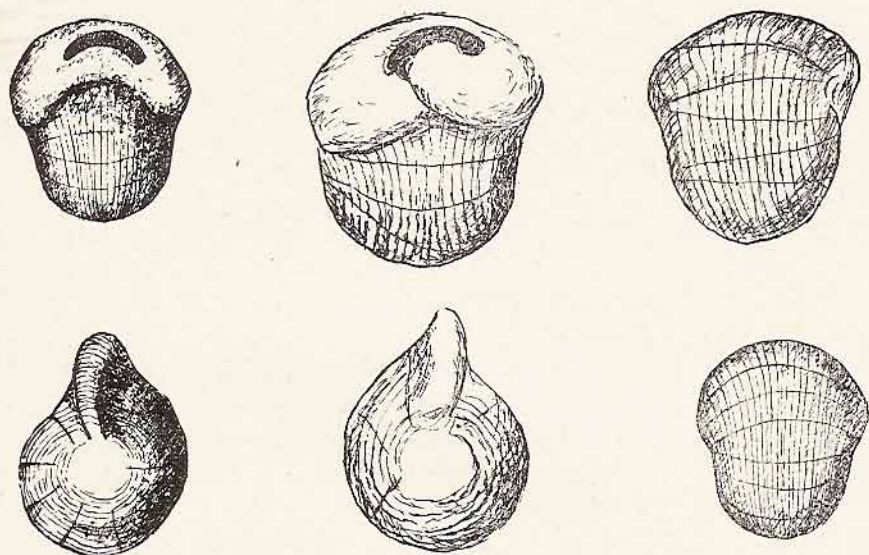


Fig. 1 - A. *Burseolina calabra* Seg. (riprod. da fig. origin. Seguenza). — B. *Ehrenbergina Dinapolii* Gian. Casa Spagnola (Castelvetto)

abbiamo una testimonianza dell'assai probabile errore di figura da parte di SEGUENZA nella trattazione che BRADY ci dà a questo proposito, nel 1884, nella grande monografia sui Foraminiferi dragati dalla spedizione Challenger (3). Egli asserisce (pag. 431) di aver avuto in esame i tipi del SEGUENZA e di aver rilevato che i caratteri sono quelli di una *Cassidulina*, caratteri che, a parere di questo A., non sarebbero stati messi esattamente in rilievo dal SEGUENZA per la cattiva evidenza di essi.

Ciò è come dire che, se BRADY vide che *Burseolina calabra* doveva entrare nelle *Cassiduline*, egli doveva aver visto negli esemplari calabresi un accrescimento biseriale, non monoseriale come SEGUENZA ci mostra nella figura e come non ci dice (malgrado l'importanza di questo carattere) nella descrizione.

(3) BRADY H. B. (1884), pag. 431, tav. CXIII, fig. 8, a, b, c.

Viene dunque a mancare, per la testimonianza autorevole di BRADY, quell'unico carattere che poteva autorizzare a tener separata la forma *calabra* da quella di recente istituita da GIANOTTI e riconosciuta dai micropaleontologi dell'AGIP.

È da tener presente, a questo proposito, che un esame di confronto con la singolare forma del SEGUENZA non era mai stata fatta da questi autori.

Stabilito dunque che la specie *Burseolina calabra* SEGUENZA, *Ehrenbergina Dinapolii* GIANOTTI (= «*Ehrenbergina padana*») siano una cosa sola, si apre un secondo problema, relativo all'attribuzione generica di questa forma.

Lasciamo da parte, per l'incertezza palese nella descrizione del SEGUENZA e per le osservazioni fatte direttamente sui tipi da BRADY e le sue conseguenti correzioni, la figura del SEGUENZA che ci mostra accrescimento uniseriale, ed accettiamo la definizione di BRADY stesso, che le camere siano ad accrescimento biseriale (ciò è confermato dal fatto che il BRADY stesso credette di poter considerare identica alla specie di SEGUENZA una forma attuale del Pacifico, ciò che fu poi contestato da CUSHMAN (4). BRADY, su questa base e sugli altri caratteri, l'attribuisce ad una *Cassidulina*. Gli esemplari del Tortoniano piemontese e padano furono da GIANOTTI e dall'AGIP attribuiti ad una *Ehrenbergina*.

Nessuna discussione poteva sorgere, non avendo essi considerato *Burseolina calabra* SEGUENZA. Avendo noi ravvicinato od addirittura identificato la forma *Dinapolii* e *padana* con la forma *calabra*, dobbiamo vedere:

a) Se è una *Cassidulina* d'ORBIGNY, come BRADY aveva fatto per la *calabra*.

b) Se è invece *Ehrenbergina* REUSS, come GIANOTTI e l'AGIP avevano stabilito per la *Dinapolii* e la *padana*.

c) Se può essere valido il nome di *Burseolina* dato da SEGUENZA e conservato ufficialmente dal GALLOWAY (5) fino al 1933, e che rapporti ha con *Cassidulina*.

Perchè questa disamina possa considerarsi esaurita sarebbe necessario disporre dei tipi di SEGUENZA. Purtroppo questi sono introvabili, come ha dimostrato l'ultima ricerca fatta in proposito da A. R. LOEBLICH jr. durante il suo viaggio in Europa, fatto precisamente allo scopo di conoscere i tipi dei giacimenti classici. Occor-

(4) CUSHMAN J. A. (1925), pag. 53, tav. 9, fig. 14-16.

(5) GALLOWAY J. J. (1933), pag. 268, tav. 23, fig. 18.

rerà supplire con raccolte di campioni del Miocene calabro. Intanto sulla base dei dati a disposizione, ed in via preliminare si può osservare che tanto la forma *calabra*, quanto la forma *Dinapolii* (= *padana* AGIP) ed anche *Ehrenbergina alicantina* COLOM 1950 (appartenente con le altre ad un unico gruppo e forse ad una stessa specie) hanno avvolgimento a spirale chiusa ed involuta, mentre *Ehrenbergina* fu definita con camere spiralate nella fase iniziale e svolte in quella superiore (confronta il genotipo *Ehrenbergina serrata* REUSS 1850).

A mio parere, dunque, questo gruppo di specie (o questa specie) si staccano da *Ehrenbergina* per questo fondamentale carattere. Quanto ai rapporti con *Cassidulina*, si può notare che, malgrado una notevole rassomiglianza con le forme globose di queste, rassomiglianza che si ripete anche nella forma dell'apertura, le forme in parola si staccano tutte decisamente per l'espansione ad ascia delle ultime camere. Sarebbe interessante vedere se, nel Tortoniano di Reggio Calabria, esistono forme aventi i caratteri di *Burseolina calabra*, di *Ehrenbergina Dinapolii*, nel qual caso non resterebbe che ridare al genere *Burseolina* SECUENZA il valore che gli compete, ponendolo accanto al genere *Cassidulina* d'ORBIGNY.

Nel Tortoniano sottostante al complesso affiorante della Pietra di Salomone, a Palazzo Adriano pr. Palermo, DI NAPOLI ha riconosciuto in un sondaggio anche «*Ehrenbergina Dinapolii*». La frequenza della specie anche nel territorio meridionale vale a ribadire la nostra convinzione.

Ringrazio la Signora E. MONTANARO GALLITELLI per avermi orientato in questa disamina critica.

Istituto di Geologia della Università di Modena.

OPERE CONSULTATE

- 1) GIANOTTI A., *Nuove specie di foraminiferi del tortoniano italiano*, « Riv. Ital. Pal. Strat. », vol. LIX, n. 1, Milano 1953.
- 2) SEGUENZA G., *Le formazioni terziarie nella provincia di Reggio (Calabria)*, « Atti R. Accad. Lincei, ser. 3, Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. », vol. VI, Roma 1879.
- 3) BRADY H. B., *Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. « Challenger », during the years 1873-76*, vol. IX, Edinburgo 1884.
- 4) GALLOWAY J. J., *A Manual of Foraminifera*, Bloomington, Indiana, 1933.
- 5) CUSHMAN J. A., *Notes on the genus Cassidulina*, « Contr. Cush. Lab. Foram. Res. », Vol. 1, pt. 3, no. 13, p. 53, Sharon, Mass., U.S.A., 1925.

1



1a



1b



1c



2



2a



Fig. 1 e 2 - *Ehrenbergina Dinapolii* GIAN. C. La Spagnola (Castelvetto). Marne con gessi.

1 = ingr. $\times 70$: lato aperturale.

1a = ingr. $\times 73$: lato opposto a 1.

1b = ingr. $\times 88$, lo stesso es. ruotato di 45° rispetto a fig. 1, attorno all'asse di avvolgimento.

1c = ingr. $\times 80$ lo stesso, ruotato di 45° da 1b verso 1.

2 = ingr. $\times 80$, altro es. visto in direzione parallela all'asse di avvolgimento.

2a = ingr. $\times 80$, lo stesso, in posizione opposta alla bocca.

Esame comparativo delle strutture scheletriche
di *Cystiphyllum* sp. (Permiano di Timor)
e di *Khmeria importans* (De Greg.) Mont. Gall.
(Permiano di Sicilia)

Ho eseguito personalmente la parte tecnica del presente lavoro mentre per le osservazioni sono stata guidata dalla Signora E. MONTANARO GALLITELLI.

Essa ha condotto a termine, in questi ultimi mesi, uno studio sul Permiano della Valle del Sosio in Sicilia (1). Una parte del lavoro è dedicata allo studio di una corallofauna, di cui fanno parte esemplari appartenenti a specie rarissime e difficili da determinare per la loro struttura problematica.

Una di queste è *Khmeria importans* (DE GREG) MONT. GALL. È uno stranissimo fossile opercolato, con l'interno suddiviso in camere e riempito occasionalmente da grandi vescicole. Si trova anche in Indocina (Laos) nei calcari a *Productus* e in Giappone (strati a *Sumatrina Annae* di Nagato) con forme se non identiche, certo assai simili (*Khmeria problematica* MANSUY).

Sono già stati tracciati i risultati dello studio sistematico e il quadro comparativo con forme note. Credo perciò opportuno rimandare per particolari a quel lavoro. Il quale conclude col riconoscere la probabilità che *Khmeria* MANSUY possa collegarsi agli Antozoi e in particolare ai Cystiphyllidi, come famiglia distinta — Fam. Khmeridae MONT. GALL. — in cui si avrebbe degenerazione completa dell'apparato settale, e dominanza di grandi vescicole sul tabularium, oltre a un altro peculiare carattere dato dall'opercolo.

La rassomiglianza morfologica stabilita con i Cystiphyllidae portava con sè molti interrogativi. Uno di questi sorgeva dal fatto che i Cystiphyllidi sono tetracoralli devoniani. Un collegamento con forme così vecchie poteva creare un certo imbarazzo.

(1) MONTANARO GALLITELLI E., *Il Permiano del Sosio ed i suoi Coralli*, «Pal. Ist.», vol. 49, Pisa, 1954.

Ma l'indagine bibliografica ha potuto far vedere che nell'Estremo Oriente — almeno stando alle attuali conoscenze — qualche *Cystiphyllum* sembra comparire anche *dopo* il Devoniano, e precisamente nel Permiano classico dell'isola di Timor.

Furono fatte ricerche per avere su queste forme notizie più precise di quelle fornite dal lavoro originario di KOKER (2); e il KRUIZINGA, di Delft, volle donare alla Signora Gallitelli proprio i topotipi delle tre specie che di questo genere erano state riconosciute da quell'Autore: *Cystiphyllum ultimum* KOK., *C. diplochone* KOK. e *Cystiphyllum* sp. indet.

Gli esemplari giunsero quando ormai lo studio sul Sosio era al termine. Inoltre, essendo a disposizione un esemplare solo per ogni specie, si esitava a distruggere con sezioni sottili un materiale di valore eccezionale dal lato paleontologico.

Fu così fatto un esame comparativo esterno che, unito a quello bibliografico sulle notizie strutturali date da KOKER, portarono al convincimento di poter ravvicinare i due gruppi fra loro.

Pochi mesi fa la Signora GALLITELLI, avendo sperimentato l'utilità del metodo delle « squame secche » per lo studio delle impalcature scheletriche in macrofossili (3), e vistane la praticità proprio per il risparmio di materiali preziosi o per lo meno per la sicurezza di una documentazione permanente, mi diede l'incarico di eseguire un esame strutturale di confronto tra *Cystiphyllum* sp. ind. di Timor e *Khmeria importans* (DE GREG) MONT GALL.

Il metodo per l'esecuzione delle sezioni è noto, quindi non credo necessario doverlo descrivere.

Di *Khmeria* si avevano già numerose sezioni longitudinali e trasverse. Ad ogni buon conto si è preso un esemplare assai simile per forma a *Cystiphyllum* sp. ind. e già figurato da E. M. GALLITELLI a tav. III fig. 6 del suo lavoro, e si è sezionato longitudinalmente secondo il diametro. Altrettanto è stato fatto per la specie di Timor (cf. op. cit., pag. 33).

Esternamente i due esemplari sono molto rassomiglianti, come si può vedere nella tav. citata. Simile la forma generale, scolecoide, e simili i grossi cordoni di accrescimento ondulati. Guardando nella

(2) KOKER E. H. J., *Anthozoa int het Perm. v. het eiland Timor*, « 2º Med. Tim. Exped. », 1916.

(3) Cf. MONTANARO GALLITELLI E., *Sezioni col sistema « rhodoid » nello studio strutturale di macro- e microfossili in rocce calcaree e silicee*. In questo stesso volume, pag. 13-18.

fossetta calicinale, in tutti e due si vede che è chiusa da parete rigonfia. Nel *Cystiphyllum* compaiono ancora strie però con struttura particolare. Sulla struttura di queste si sta lavorando in questo Istituto.



Fig. 1 - Sezione assiale di *Cystiphyllum* sp. ind. Sono visibili i caratteri delle pareti di vescicole e tabulae

Per l'esame delle strutture interne ho staccato alcune squame col Rhodoid e ho fatto due sezioni sottili, una trasversale della superficie distale e una assiale, utilizzando la metà dell'esemplare di Timor.

In *Cystiphyllum* sono ancora presenti setti sia pure allo stato rudimentale, mentre questi mancano completamente in *Khmeria*. In *Cystiphyllum* le pareti formanti le vescicole e limitanti le camere giungono alla superficie libera esterna, mentre in *Khmeria* (cf. MONTANARO GALLITELLI, sp. cit. tav. IV, pag. 1 e 2) esiste una parte più o meno alveolare esterna.

In terzo luogo ho osservato che le pareti formanti le tabule e le vescicole sono dello stesso tipo nei due coralli, così diversi per i caratteri riportati sopra. Per rendersi conto di questo, è sufficiente confrontare la riproduzione della sezione di *Cystiphyllum* sp. ind. di Timor, e le figure del lavoro citato. Specialmente la sezione riprodotta a pag. 1 ci dà un'idea chiara di questo importantissimo carattere strutturale in comune, che si manifesta sia in un assetto scheletrico del tutto corrispondente, (si vedano anche le tabule) sia nel fatto che ogni parete limitante vescicola o camera è indipendente dalla parete limitante vescicola o camera adiacente. In altre parole, in ambedue i casi la separazione fra due vescicole appare in sezione costituita da due sottilissime tracce separate da una altrettanto sottile traccia più chiara o più scura a seconda del modo di fossilizzazione.

Non è possibile in questa breve nota entrare in discussioni di ordine generale. Sembra in ogni modo che si possa dire:

1) che l'attribuzione di *Khmeria* agli Antozoi trova conforto in questo esame di confronto strutturale con *Cystiphyllum* sp. (det. KOKEN);

2) che è pure giustificata, per l'assenza completa di setti e per la teca alveolare, l'attribuzione del genere indocinese, giapponese e siciliano a una nuova famiglia, *Khmeridae* MONT. GALL.

Ciottolo siliceo a Orbitolinidi nelle argille scagliose del Reggiano

Durante i sopralluoghi eseguiti dalla Signora E. MONTANARO GALLITELLI e dal Dott. E. BELLINI nella valle del T. Lodola, venne da quest'ultimo trovato un ciottolo siliceo zeppo di foraminiferi. Il ciottolo aveva il diametro poco più grande di quello di una noce, ed era un po' appiattito. Avendo noi visto da una prima sezione che si trattava di Orbitolinidi e quindi di fossili di particolarissimo interesse, si volle ottenere la massima documentazione possibile con l'unico modesto pezzo a disposizione. Il solito metodo delle sezioni sottili per smerigliatura è naturalmente quello che permette di raggiungere i migliori risultati, perchè ci dà il massimo di chiarezza compatibilmente con lo stato di fossilizzazione. Ma con materiale come questo, e con un pezzo così piccolo e unico a disposizione, fare una sezione significava distruggere praticamente tutto il pezzo, oltre a perdere un tempo notevolissimo, trattandosi di roccia silicea. Si volle allora tentare di usare l'applicazione anche a rocce silicee del metodo usato comunemente nei laboratori petroliferi per rapidi esami di microfossili in rocce calcaree (e già applicato in questo Istituto per strutture scheletriche calcaree (1)) con sostituzione di HF a HCl.

Dopo avermi indicato il procedimento che è del tutto nuovo almeno per quanto conosco, E. M. GALLITELLI mi incaricò di tentare il distacco di alcune squame col sistema Rhodoid dal ciottolo siliceo, allo scopo di eseguire un esame indicativo dei fossili ivi contenuti.

(1) MONTANARO GALLITELLI E., *Sezioni col sistema Rhodoid nello studio strutturale di macro- e microfossili in rocce calcaree e silicee*, « Atti Soc. Nat. e Mat. Modena », 1954. FRANCHI SCARBI M., *Esame comparativo delle strutture scheletriche di Cystiphyllum sp. (Permiano di Timor) e di Khmeria importans (De Greg.) Mont. Gall.*

Vantaggi e svantaggi del procedimento

Il metodo è quello descritto nel lavoro citato. Per arrivare a un risultato soddisfacente sono stati fatti vari tentativi con diverse diluizioni di acido fluoridrico. Anche nel caso di questa roccia è evidente che le parti silicee di origine organica si sciolgono diversamente dalla ganga che le ingloba, ciò che permette soddisfacenti distacchi di squame sulla lamina rhodoid.

I vantaggi pratici che ho potuto trarre con questo nuovo metodo sono i seguenti:

1) In uno spessore di pochi millimetri ho potuto ottenere 12 pellicole di roccia, con le relative 12 sezioni progressive degli individui in essa contenuti, mentre una sola traccia avrei ottenuto facendo la comune sezione sottile;

2) Eseguendo 12 sezioni progressive ho potuto dedurre praticamente la forma oltre che la struttura dei singoli individui che, come è noto, apparendo sotto diversi aspetti nelle sezioni, possono condurre a possibili errori sistematici e, nel caso di questi fossili, a errori stratigrafici e quindi geologici:

3) Ho eseguito in brevissimo tempo 12 pellicole, mentre, trattandosi di materiale siliceo, avrei impegnato un tempo infinitamente maggiore a ottenere (ammesso per assurdo che ciò fosse stato materialmente possibile date le misure del pezzo) altrettante sezioni sottili attraverso smerigliatura.

Naturalmente non mancano gli svantaggi, dovuti in buona parte anche alla fase ancora sperimentale nella quale mi sono trovata ad eseguire il lavoro. Essi consistono sostanzialmente in una minor chiarezza di particolari strutturali dei plasmotrachi nelle sezioni dove l'attacco è stato insufficiente oppure dove le strutture sono eccezionalmente minute. Si può tuttavia confermare che il metodo merita di essere seguito anche per queste rocce silicee con perfezionamenti che possono rendere l'esito sempre migliore.

Era naturale che all'esecuzione di pellicole Rhodoid facessi seguire una regolare sezione sottile per smerigliatura. Ciò si rese necessario proprio dopo aver visto, attraverso le squame, che, come si era sospettato all'osservazione della superficie del ciottolo, i foraminiferi dovevano ascriversi ad Orbitolinidi. Ad ogni modo, le fotografie che riporto sono quelle ottenute dalle squame con Rhodoid.

Cenno preliminare sui foraminiferi inclusi.

Non è questa la sede per trattare nei particolari sistematici delle forme riconosciute sulle sezioni, nè d'altra parte io potrei essere in grado di eseguire, in così breve tempo, un esauriente esame di fossili notoriamente assai difficili. Posso solo dire, per il momento, che la maggior parte dei fossili contenuti nel ciottolo è data da rappresentanti del gen. *Orbitolina*. Esse vi sono contenute in grande quantità, e sono in stato di conservazione buono per una determinazione. Le sezioni nei preparati sono ovviamente un po' in tutti i sensi, per cui è possibile vederne le caratteristiche. Le dimensioni sono piccole. L'esemplare maggiore misura mm 3,6 con buona corrispon-

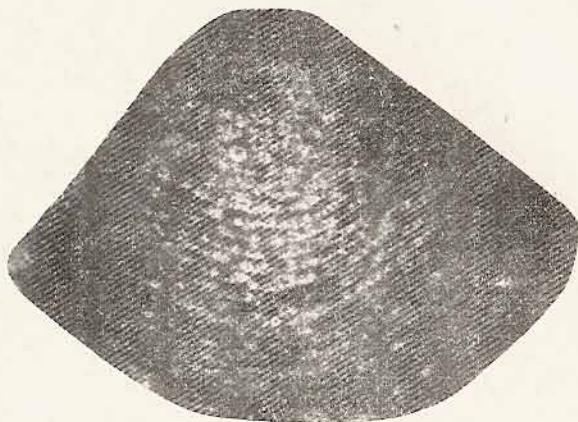


Fig. 1 - *Orbitolina* *cf.* *trochus* (FRITSCH.)

denza con le Orbitoline descritte e figurate nella magnifica opera del SILVESTRI sui « Foraminiferi del Cretaceo della Somalia » (2). Il gen. *Orbitolina* d'ORB. è importantissimo per il rigoroso significato stratigrafico che esso possiede. Si tratta infatti di foraminiferi vissuti esclusivamente durante il Cretaceo, fino al Cenomaniano. La complessità della struttura permette di distinguerle senza fatica dalle assai più semplici strutture del gen. *Dictyoconus* che, come è noto, è stato a volte confuso con *Orbitolina* e che ha significato stratigrafico assai diverso. È in corso in questo Istituto l'esame com-

(2) « Palaeont. It. », vol 32, Pisa, 1931.

pleto dei fossili che hanno formato oggetto della presente nota. Qui vale la pena di sottolineare l'importanza di questa nuova segnalazione di fossili delle argille scagliose ofiolitifere. Il ciottolo infatti è stato raccolto sul letto del T. Lodola, il cui ciottolame è costituito esclusivamente (come quasi tutti i corsi della nostra media montagna) da relitti degli « inclusi » delle argille scagliose. Galleggianti sulle argille scagliose sono grandi lenti, proprio dove sorge il T. Lodola col nome di Rio delle Murazze, di « calcari marnoso-arenacei a fucoidi ed Elmintoidee », tipo Serramazzone. Associate a queste formazioni e alle argille, anzi, immerse in queste, sono poco lungi anche masse diabasico-serpentinose.

Tutto questo ci presenta un quadro identico a quello di molte altre località del medio Appennino ma in particolare a quello di Serramazzone-Varana.

Là sono stati trovati in passato *Inocerami*, ritenuti però provenienti non da complesso a fucoidi, ma da pietraforte: in questi ultimi mesi sono stati trovati foraminiferi, proprio nel complesso a fucoidi, con sicuro abito cretaceo (3).

Qui, nel T. Lodola, viene oggi rinvenuto questo ciottolo con *Orbitoline*, che sappiamo circoscritte al Cretaceo. Questo importante dato va aggiunto ai troppo pochi che esistono su queste problematiche formazioni.

Modena, Istituto di Geologia dell'Università.

(3) MONTANARO GALLITELLI E., *Marne ed argille a Schackoina e Gümbelina, nella formazione a Fucoidi ed Elmintoidee di Serramazzone* (Modena. « Atti Acc. Sc. Lett. e Arti di Modena », vol. Modena, 1954.

Sui pigmenti del polline di *Lilium mantchiuricum*

La quantità relativamente grande di anteraxantina (forma trans) riscontrata nel polline rosso viola di *Lilium tigrinum* (1), ove è accompagnata da capsantina, e di cis-anteraxantina, scoperta da uno di noi nel polline giallo di *Lilium candidum* (2) e successivamente trovata in quelli, pure gialli, di *Lilium regale*, di *Lilium umbellatum*, di *Lilium Willmottiae unicolor* e di *Lilium Maxwell* (3), ci ha suggerito l'esame dei pigmenti carotenoidi del polline di altri gigli. Riferiamo in questa nota sui pigmenti polienici del *Lilium mantchiuricum*, le cui antere si presentano di un bel colore rosso fuoco.

Nel polline di questo *Lilium* abbiamo riscontrato, oltre a tracce di β -carotene, la presenza di due stereoisomeri dell'anteraxantina, cioè la forma a configurazione interamente trans, presente nel *Lilium tigrinum*, e la cis forma del *Lilium candidum*. Se la presenza nel polline di *Lilium mantchiuricum* di due forme stereoisomere di questo pigmento possa avere, agli effetti della genetica, una funzione sotto qualche aspetto confrontabile a quella che due stereoisomere di un altro carotenoido, la crocetina, esplicano, secondo le ricerche di Kuhn e Moewus (4), nella determinazione del sesso dei gameti della *Chlamydomonas eugametos f. simplex*, non è possibile dire, anche se le ricerche di Cappelletti (5) sul processo di fecondazione del *Lilium candidum*, ponendo in evidenza il ruolo che in detto processo svolge la cis-anteraxantina, permettano di supporre che la presenza contemporanea dei due stereoisomeri abbia una qualche funzione biologica.

Oltre alle due forme della anteraxantina è stata riscontrata la presenza di violaxantina, di capsantina e di capsorubina; quest'ultimo pigmento è uno dei carotenoidi meno frequenti in natura: fu infatti finora riscontrato solo nel *Capsicum annuum* e nell'*Encephala-*

lartos villosus Lehm (6). Nel polline di *Lilium Mantchiuricum* è cioè presente una serie di pigmenti che si possono considerare originati da una ossidazione progressiva degli anelli β -iononici del β -carotene, la quale si inizia con prodotti di natura epossidica della zeaxantina (3,3'-diossi- β -carotene) e prosegue, con l'apertura degli anelli iononici, fino ai derivati di natura chetonica.

Risulta poi confermato che l'anteraxantina, a prescindere dalla sua configurazione, costituisce il pigmento caratteristico del polline dei gigli.

PARTE SPERIMENTALE.

Il materiale (g 30) raccolto a Torino nell'Orto botanico della Università, fu immediatamente essiccato nel vuoto su idrossido di potassio, indi estratto con etere di petrolio e poi con benzene, operando in presenza di carbonato di calcio. Il residuo risultante dalla evaporazione degli estratti a pressione ridotta e in corrente di gas inerte, fu saponificato con una soluzione metanolica di idrossido di potassio al 5%, scaldandolo per 1 ora a 60° in corrente di azoto; indi la miscela di reazione fu diluita con 200 cm³ di acqua ed estratta con etere esente da perossidi.

L'estratto etero fu evaporato nel vuoto e sciolto in 50 cm³ di etere di petrolio; per aggiunta di metanolo al 90% si eseguì la separazione dei pigmenti in ipofasici ed epifasici.

L'epifase lavata con acqua e seccata su solfato sodico fu evaporata nel vuoto in corrente di anidride carbonica. I pigmenti dell'ipofase furono trasportati in etere aggiungendo etere etilico esente da perossidi e diluendo con acqua; l'etere, dopo separazione della fase acquoso-metanolica, fu evaporato nel vuoto.

I pigmenti epifasici furono sciolti in benzene e cromatografati su una colonna di magnesio: si osservò un'unica zona di color arancione, che migrava abbastanza velocemente. Il pigmento della zona, dopo eluzione con etere contenente un po' di metanolo ed evaporazione del solvente, fu sciolto in solfuro di carbonio; in questo solvente il pigmento mostrò netti massimi di assorbimento a 518 e 484 m μ (β -carotene).

I pigmenti ipofasici furono sciolti in solfuro di carbonio e cromatografati su una colonna di carbonato di calcio. Dopo sviluppo con solfuro di carbonio si osservarono le seguenti zone (dall'alto in basso).

1)	1 cm rosso-viola massimi di assorbimento (in CS ₂)	541, 503, 468 m μ
2)	0,5 cm rosso	» » » 540, 503 »
3)	0,3 cm giallo	» » » 500, 470 »
4)	0,5 cm giallo	» » » 504, 476 »
5)	0,5 cm giallo	» » » 509, 478 »

I pigmenti di ciascuna zona sono stati eluiti con etere contenente il 5% di metanolo e, dopo evaporazione del solvente, sono stati ricromatografati per eliminare le ultime tracce di pigmenti delle zone vicine.

Il pigmento della zona 1 sciolto in etere ed addizionato di acido cloridrico concentrato dà una colorazione violetta che, dopo qualche minuto, vira all'azzurro intenso; quello dello strato 2 non dà invece alcuna reazione cromatica con l'acido cloridrico. In base allo spettro, al comportamento cromatografico e alla reazione cromatica con l'acido cloridrico concentrato si sono identificati i pigmenti delle due zone come capsorubina e capsantina.

Il pigmento della zona 3, trattato in soluzione eterea con acido cloridrico concentrato impartisce alla fase acquosa una intensa colorazione azzurra stabile per alcuni giorni; la stessa reazione si ottiene pure con acido cloridrico al 20%. Il pigmento sciolto in cloroformio contenente una traccia di acido cloridrico, si isomerizza in una sostanza che, in solfuro di carbonio, presenta massimi di assorbimento a 488 e 455 m μ . Questo prodotto, cromatografato in soluzione benzenica su carbonato di calcio, si separa in due sostanze, una con massimi di assorbimento in CS₂ a 488 e 456 m μ (mutatoxantina) l'altra con massimi di assorbimento a 454 e 423 m μ (auroxantina).

Dall'insieme di questi dati si è riconosciuto il pigmento come violaxantina.

La soluzione eterea del pigmento eluito dalla zona 4, trattata con acido cloridrico concentrato, impartisce a questo una colorazione azzurra; con cloroformio acido si isomerizza in un pigmento con le caratteristiche della mutatoxantina (massimi di assorbimento in CS₂, 488, 457 m μ); con tracce di iodio si trasforma in un pigmento con massimi, di assorbimento leggermente spostati verso le lunghezze d'onda maggiori (508, 477 m μ). Esso presenta cioè tutte le caratteristiche della cis-anteraxantina.

Il pigmento della zona 5 presenta lo stesso comportamento di quello della zona 4, ma non la isomerizzazione con iodio ed è stato individuato come trans-anteraxantina.

RIASSUNTO

Si riferisce sui pigmenti polienici del polline di *Lilium mantchuricum*, nel quale sono stati riscontrati il β -carotene, la violaxantina, la capsantina, la capsorubina e due forme stereoisomere della anteraxantina.

Maggio 1954.

Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Modena

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. KARRER, A. OSWALD: *Helv. Chim. Acta*, 18, 1303, 1935.
- (2) G. TAPPI, P. KARRER: *Helv. Chim. Acta*, 32, 50, 1949.
- (3) P. KARRER, C. H. ENGSTER, M. FAUST: *Helv. Chim. Acta*, 33, 300, 1950.
- (4) *Ber.*, 71, 1541, 1938.
- (5) *Memorie Acc. Lincei*; [8], 4, sez. 3, fasc. 1, 1953.
- (6) P. KARRER, S. RAMASVAMY: *Helv. Chim. Acta*, 34, 2159, 1951.

Sul principio antifungino dell'*Oospora virescens*

Nel corso di isolamenti da tessuti cancerosi di un pioppo colpito dal cosiddetto cancro batterico, fra i vari microrganismi, fu isolato da Fassi (1) un ifomicete caratterizzato dalla forte azione antibiotica che esercitava nelle piastre di isolamento su altri funghi. L'esame microscopico del fungo permise di classificarlo come *Oospora virescens*, una Mucedinacea frequente nei vegetali in decomposizione.

L'azione antibiotica si manifesta su molti funghi (*Cladosporium herbarum* (Pers) Link; *Epicoccum granulatum* Penzig; *Botrytis cinerea* ecc.); ed anche su microrganismi patogeni per l'uomo (un *Trycophyton* isolato da tigna umana, *Staphylococcus aureus* Rosen, (ceppo di Oxford) ecc.). Nelle prove condotte su piastra di agar malto, l'area di inibizione risulta evidente e l'arresto dei funghi inibiti avviene per coercimento delle estremità delle ife avanzanti verso l'*Oospora*, che si ripiegano su se stesse e talora nel substrato. All'esame microscopico le ife si presentano profondamente alterate: esse appaiono rigonfie all'apice, poi vanno incontro ad un processo di ramificazione disordinata e successivamente ad una vera e propria «cladomania». Le ramificazioni che così si producono assumono alla loro volta forme abnormi ingrossando a pera o a spatola; per valutare l'azione antibiotica dell'*Oospora virescens* conviene appunto, come diremo in seguito, servirsi delle alterazioni da essa provocate sulla germinazione dei conidi della *Botrytis cinerea*; tali alterazioni consistono in rachitismo dei tubi germinali, distorsione e ramificazione eccessiva ed ondulazione delle ife.

In questa nota preliminare riferiamo sui risultati delle prove eseguite per saggiare le migliori condizioni di produzione dell'antibiotico e sul suo comportamento chimico.

Dai primi saggi è risultato che il principio antibiotico dell'*Oospora virescens* passa nei filtrati culturali qualora il fungo venga coltivato su brodo di malto grezzo non filtrato. Allo scopo di avere risultati comparabili nella valutazione della quantità di antibiotico prodotto in diverse condizioni, si è scelto provvisoriamente come indice di attività del principio antibiotico la massima diluizione con liquido Czapek-Dox del filtrato culturale (o di un prodotto da esso ricavato mediante operazioni di estrazione, adsorbimento ecc.), ancora capace di inibire lo sviluppo della *Botrytis cinerea* coltivata a 24° per 5 giorni; e precisamente si è scelta la diluizione cui la *Botrytis* praticamente può iniziare appena la germinazione dei conidi, i quali però subito appaiono rachitici, e manca del tutto lo sviluppo macroscopico del fungo sul mezzo culturale.

Come terreno culturale per l'*Oospora virescens* conviene una soluzione non filtrata al 6% di estratto di malto (titolo 80%), portata a pH 7,2. L'influenza dei pH sulla produzione dell'antibiotico può essere così riassunta: a pH 4,3 e inferiori non si ha produzione di antibiotico e lo sviluppo dell'*Oospora* è scarso: la produzione di antibiotico s'inizia a pH 5 raggiungendo un massimo a pH 7,2 per diminuire rapidamente a pH superiori a 8; parallelamente lo sviluppo dell'*Oospora*, che è rigoglioso a pH superiori a 6, diminuisce a pH superiori a 8. La temperatura più conveniente per lo sviluppo dell'*Oospora* e per la produzione dell'antibiotico è 24°. La quantità di antibiotico prodotto aumenta progressivamente con il tempo di coltura, raggiungendo valori elevati e pressochè costanti dopo tre settimane.

Il principio antibiotico è termostabile (resiste anche a un riscaldamento a 120° per mezz'ora), ed è estraibile con benzolo, cloroformio, alcole butilico; esso è facilmente adsorbibile: già filtrando il liquido culturale per candela si riscontrò una forte diminuzione dell'attività. L'adsorbimento completo si realizza in modo facile dibattendo il liquido culturale con il 2% del suo peso di carbone attivo; dal carbone l'antibiotico può essere eluito bollendolo con alcole al 50%. L'antibiotico presenta carattere neutro; in soluzione cloroformica è adsorbito dall'allumina (grado terzo di attività) e da questa può essere eluito con soluzioni alcaline.

La cromatografia su strisce di carta sviluppata con n-butanolo saturo d'acqua ha dimostrato che il principio attivo si concentra in una unica zona con $R_f = 0,85$.

PARTE SPERIMENTALE

Coltivazione dell'Oospora. Il liquido culturale è costituito da una soluzione al 6% in acqua distillata di estratto di malto (titolo 80%). La soluzione viene portata a pH 7,2 mediante aggiunta di idrossido di sodio N/10 (ne occorrono 3-4 cm³ per litro di soluzione). La soluzione viene introdotta in bottiglie di Roux (150 cm³ per bottiglia) e sterilizzata a 120° per trenta minuti. Indi viene seminata mediante spruzzamento di una sospensione in acqua sterile di spore ricavate da una coltura di *Oospora* su agar malto. L'incubazione a 24° si protrae per 20 giorni, indi si separa, mediante filtrazione su garza, il micelio dal liquido culturale che contiene l'antibiotico.

Misure comparative del potere antibiotico del filtrato culturale. Il filtrato culturale (o una soluzione da esso ottenuta con operazioni di estrazione, adsorbimento ecc.) si diluisce opportunamente con il liquido di Czapek-Dox; si introducono 5 cm³ di questa soluzione, portata a pH 7, in una bevutina che si sterilizza a 120° per mezz'ora, poi si semina una sospensione di spore di *Botrytis cinerea*, si incuba 5 giorni a 24° e si nota la diluizione massima cui si ha ancora inibizione dello sviluppo.

Effetto del pH. Si riportano i valori delle diluizioni ultime dei filtrati culturali capaci ancora di inibire lo sviluppo della *Botrytis cinerea* ottenuti coltivando l'*Oospora* su brodo di malto portato a pH diversi, e incubando per 20 giorni a 24°.

pH iniziale del liquido di coltura	Diluizione ultima cui il filtrato culturale è ancora attivo	pH del liquido dopo lo sviluppo dell' <i>Oospora</i>
4,3	inattivo	4,35
5	1:100	6,3
6	1:150	6,45
7,2	1:250	7,2
8	1:175	7,4

Si noti come durante lo sviluppo dell'*Oospora* tenda a portare il pH del mezzo al valore optimum.

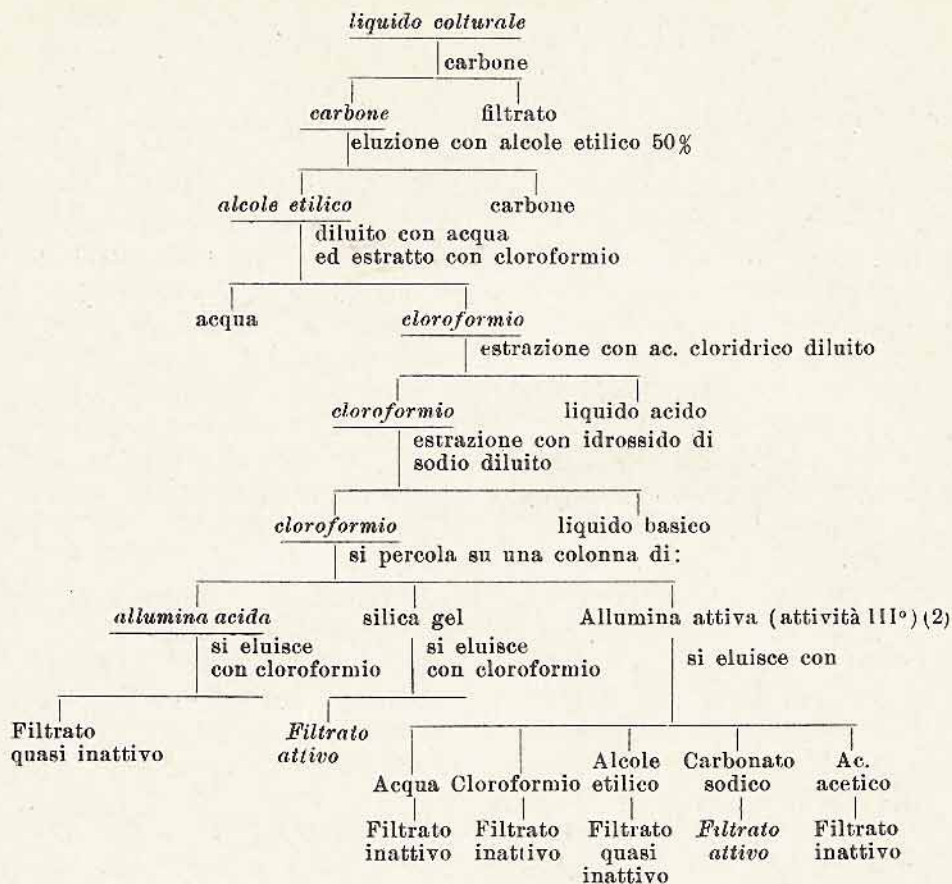
Prove di estrazione con solventi. Si estrae il filtrato colturale con cloroformio, o alcole butilico, o benzene; si evapora il solvente organico e si riporta al volume iniziale con acqua il residuo rimasto dall'evaporazione; indi si saggia il potere antibiotico in confronto a quello del liquido colturale di partenza. Le percentuali di attività estratta con i solventi sono risultate comprese tra un massimo del 35% con cloroformio e un minimo del 20% con benzene.

Prove di adsorbimento con carbone. Il filtrato si agita con il 2% del suo peso di carbone attivo (Merck); il carbone viene raccolto, lavato con acqua e seccato all'aria. Nel filtrato non rimane attività antibiotica se il carbone aggiunto è pari ad almeno il 2% del peso del liquido colturale.

Il carbone (10 g in ogni prova) è estratto a caldo con vari solventi (alcole etilico al 50%; alcole metilico; benzolo, acetone, cloroformio, ammoniaca, acido acetico, piridina). Si evapora il solvente nel vuoto e il residuo si riporta con acqua al volume del filtrato colturale trattato con il carbone, cioè a 500 cm³ e si saggia il potere antibiotico con la *Botrytis cinerea* in confronto al potere antibiotico del filtrato originario.

Le percentuali di attività recuperata risultano del 65% estraendo il carbone con alcole etilico al 50%, e di poco minore operando con alcole metilico; del 30% con benzolo, con acetone e cloroformio; minore ancora è l'estrazione con piridina; negativo è il risultato con ammoniaca ed acido acetico.

Il comportamento della sostanza ottenuta eluendo il carbone con alcole etilico al 50% verso vari adsorbenti e solventi è rappresentato dallo schema seguente in cui sono segnate in corsivo le fasi in cui si può constatare l'azione antibiotica.



Cromatografia su carta (3). Una goccia di eluato alcolico concentrato ottenuto dal carbone si pone a 3 cm dal fondo di una striscia di carta Wathman n. 1; dopo essiccazione della macchia e saturazione per 24 ore nel cilindro cromatografico, si sviluppa la striscia con butanolo acquoso al solito modo. A sviluppo avvenuto (24 ore), si secca all'aria la striscia per 48 ore, indi si divide in striscioline di 1 cm di altezza. Si saggia l'attività di ciascuna striscia, immergendola in una bevutina contenente 5 cm³ di liquido di Czapek-Dox che viene successivamente sterilizzato a 120° per mezz'ora, indi seminato con spore di *Botrytis cinerea* ed incubato 5 giorni a 24°. Lo sviluppo della *Botrytis* avviene regolarmente in tutte le bevutine ad eccezione di quelle contenenti le striscioline di carta ritagliate in corrispondenza delle zone con valori compresi tra 0,83 e 0,87.

RIASSUNTO

Si riferisce sulle condizioni culturali per la produzione del principio antifungino secreto dall'*Oospora virescens*, e sul suo comportamento nelle cromatografie su colonna e su carta e verso i solventi.

Come liquido colturale conviene brodo di malto al 5%; gli optimum di pH, temperatura e durata di incubazione sono 7,2; 24°; 20 giorni.

Il principio antifungino è termostabile, ha carattere neutro, è estraibile con solventi organici ed è isolabile nel miglior modo mediante adsorbimento su carbone dal quale può essere eluito con alcole etilico diluito.

Nella cromatografia su carta (sviluppo con butanolo acquoso) l'attività si trova raccolta in una zona con $R_f = 0,85$.

BIBLIOGRAFIA

- (1) B. FASSI: Annali Acc. Agricoltura Torino, 93, 1 (1951).
- (2) BROCKMANN e SCHODDER: Ber., 74, 73 (1941).
- (3) R. M. PENNINGTON, C. H. WOODWARD e H. M. BURLAGE: Am. J. Pharmacy, 125, 233 (1953).

Primo contributo alla conoscenza della fauna della Val Sabbiola (Vercelli)

Dal 1950 al 1953 ho eseguito ricerche entomologiche in Val Sabbiola, laterale sinistra della Valle del Torrente Mastellone, uno dei maggiori tributari del fiume Sesia. In tali anni ho attuato periodiche visite per avere la possibilità di raccogliere sistematicamente gli sfarfallamenti delle diverse specie e ho avuto la possibilità di accumulare abbondantissimo materiale.

Questa mia prima nota è dedicata alla descrizione della fauna raccolta in una grotta denominata dalla gente del luogo «Boeue dla Büsa pitta (Buco piccolo della Busa)», nuova per la speleologia italiana.

Due specie nuove sono state rinvenute e, benchè siano state descritte prima che questo mio lavoro fosse dato alla stampa, non ne diminuisce pertanto il valore. Si tratta della *Boldoria* (*Archeoboldoria*) *Barajoni* (Coleoptera, Catopidae) raccolta nell'ottobre 1951 dal Dott. A. Focarile, e da lui descritta, e della *Oroposoma Emiliae* (Myriapoda, Nematophora) sempre raccolta dal Focarile e studiata dalla Dott. F. Manfredi.

Per l'altro materiale raccolto, mentre per talune specie ne viene allargata l'area di diffusione, per altre si stabilisce una nuova zona di ambientamento.

Gli esemplari furono determinati dagli esimi specialisti che ho il piacere di ringraziare e di citare: Prof. M. Benazzi; Prof. G. Lombardini; Prof. A. Brian; Prof. H. Gisin; Prof. I. Sciacchitano; Dott.ssa F. Manfredi; Dott.ssa M. G. Massera; Dott. A. Focarile.

DESCRIZIONE DELLA GROTTA (1)

Il «Boeuce dla Büsa pitta» si trova in Val Sabbiola (Valsesia) presso l'Alpe Casarole, sopra Massera (Comune di Sabbia), a 4°11'51" long. E., 45°52'24" lat. N.

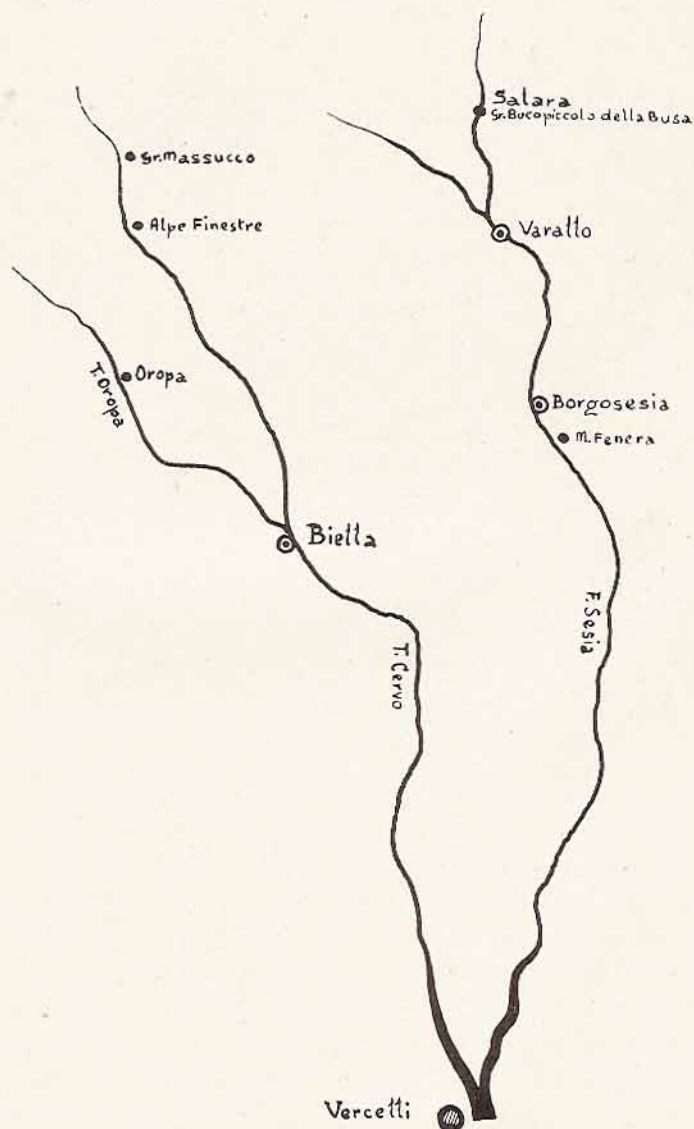


Fig. 1

Posizione geografica delle cavità limitrofe al Buco piccolo della Busa.

(1) Il rilevamento della grotta è stato eseguito dai Sigg. Bertolani, Moscardini e Parenti. I dati mi sono stati forniti dal Prof. M. Bertolani.

Si apre in una lente di calcefiro tra gli scisti sillimanitici del fianco sinistro della valle. La sua lunghezza totale esplorata è di m. 52, l'andamento è assai complicato.

Dall'apertura d'ingresso bassa e larga (m. 1,10 × m. 2,30) e parzialmente ostruita da un masso caduto dalla volta, si accede in una prima saletta di m. 11 × 4,30 alta m. 2. A Est si penetra, mediante



Fig. 2

Ingresso della grotta

un'apertura alta m. 0,40; in una seconda saletta (n. 2) larga m. 3 e alta m. 1,30, dalla quale partono due stretti cunicoli, uno verso Sud, a livello più basso, che passa sotto la prima stanza, l'altro verso Est, male transitabile a causa di numerosi spuntoni rocciosi, lungo m. 7. Alla fine di questo cunicolo vi è un angolo retto con curva a sinistra che immette in un terzo allargamento (n. 3) di metri 2 × 2 e non molto alto. Sulla sua destra un breve corridoio porta in una larga marmitta, sul fondo della quale si trova sempre acqua, alimentata da uno stillicidio. Sulla sinistra un altro breve cunicolo dà accesso a una quarta stanza (n. 4) di m. 4 × 4, che comunica, mediante un'apertura non transitabile, col primo corridoio d'ingresso.

Il cunicolo principale prosegue verso Nord, partendo dalla stanzetta n. 3, per altri tre metri e sfocia in una quinta saletta (n. 5) di m. $2,50 \times 2,50$. Da questa partono tre corridoi; uno verso Est, in discesa, è sempre stato trovato invaso dalle acque, un altro, pure in discesa, passa sotto la quarta sala, e l'ultimo, in salita, non è stato

BUCO PICCOLO DELLA BUSA

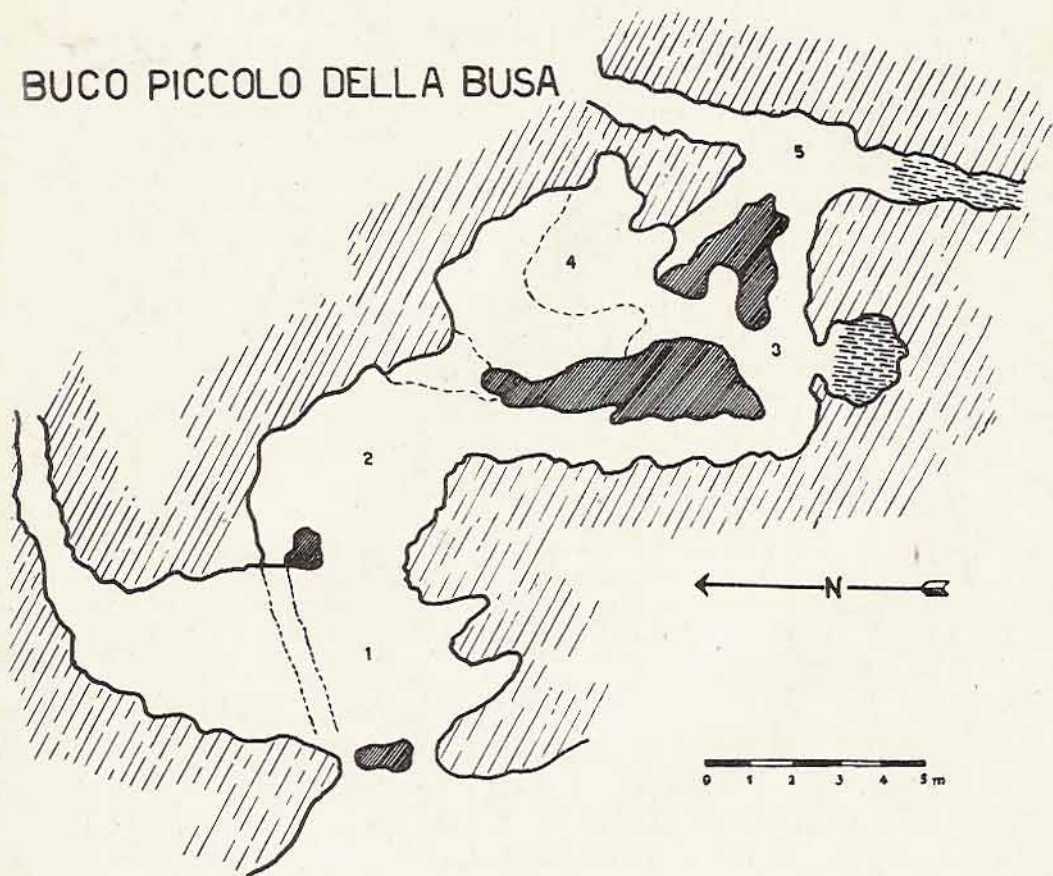


Fig. 3
Schizzo planimetrico della cavità

esplorato perchè non accessibile. All'estremità Ovest della stanza d'ingresso vi è un cunicolo in discesa, che si restringe sempre più fino a diventare intransitabile.

Le numerose visite effettuate hanno permesso di stabilire che si tratta di una risorgente, che, nei casi di livello piezometrico alto, è attiva anche dall'ingresso principale. Più di una volta è stata tro-

vata completamente allagata rendendo in tal modo impossibile il percorrerla. La grotta è scavata in un calcare cristallino, spesso zonato, ricco d'inclusi silicei. Le pareti sono ben levigate e arrotondate con marmitte numerose e ampie. Il fondo è in leggera pendenza e ricco di detriti rocciosi.

DATI TERMOMETRICI

Nell'anno 1953 sono stati presi i seguenti dati termometrici:

23 luglio ore 10,55 - cielo 3/4 coperto:

temperatura aria esterna 19°2 C.

- » acqua alla risorgente 9°1 (esce molt'acqua)
- » 1^a stanza 11°6
- » acqua interna 9°1.

26 luglio ore 14,45 - cielo 1/2 coperto:

temperatura aria esterna 22°8 C.

- » acqua alla risorgente 14°3 (esce poca acqua)
- » 1^a stanza 11°6
- » 3^a stanza 9°6
- » acqua interna 8°7.

ELENCO SISTEMATICO DELLE SPECIE

PLATHELMINTHES

TURBELLARIA

Crenobia alpina Dana (det. M. Benazzi)

8-IX-1952 e 26-VII-1953: in zona allagata tra la 1^a e II^a sala, e nella III^a saletta: parecchi esemplari.

In Italia conosciuta in tutta la zona alpina, nell'Isola d'Elba e in Corsica. È la prima volta che questa specie viene raccolta in grotta.

ANNELIDA

OLIGOCHAETA

Phreocorytes gordioides G. L. Hartm. 1821 (det. I. Sciacchitano)

26-VII-1953: due esemplari nella sala n. 3.

Europa, Siberia Mer., Giappone, America del Nord.
In Italia conosciuta nelle grotte della Toscana e Lombardia.

CRUSTACEA

ISOPODA - ONISCOIDEA

Trichoniscus (Titanethes) feneriensis Parona 1880 (det. A. Brian)
20-VIII-1951: 8-IX-1952: 6-V e 26-VII-1953: assai comune lungo tutto il percorso della grotta, sulla sabbia umida.

Grotte del M. Fenera, Buco della Bondaccia, Grotta Ciutaron o Pertusa Tuppa, Alpi Lepontine. Specie ipogea.

AMPHIPODA

Niphargus sp. (tutt'ora in studio)

1-V-1953: pochi esemplari in una pozza d'acqua nella sala d'ingresso.

MYRIAPODA

POLYDESMOIDEA

Polydesmus subulifer Brol. (det. P. Manfredi)
8-IX-1952

Piemonte e Lombardia: specie nuova per le grotte.

NEMATOPHORA

Oroposoma Emiliae Manfr. 1952 (det. P. Manfredi)
8-IX-1952.

Craspedosomida sp.

8-IX-1952: un ♂ giovane.

LITHOBIOMORPHA

Lithobius sp.
26-VII-1953.

COLLEMBOLA

Pseudosinella Vandeli ssp. *alpina* Gisin 1950. (det. H. Gisin - M. C. Massera).

20-VIII-1952 e 2-V-1953: troglobia: comune su tutto il percorso della cavità.

Tomocerus minor Subb. 1862 (det. M. G. Massera)

2-V-1953 e 26-VII-1953: raccolta su tutto il percorso della grotta: trogl filo.

Caverna di Acquaviva, n. 83 V. T.: M. Maggio: M. Totaro: Grotta Lonta II di Pietra n. 224 V. T. sul M. Finocchio.

Lepidocyrtus instratus Hand 1924 (det. M. G. Massera)

26-VII-1953: raccolto per la prima volta in grotta l'11-VII-48. Trovato su tutto il percorso della cavità.

Trogl filo cosmopolita.

COLEOPTERA

CARABIDAE

Sphodrospis Ghillianii ssp. *Caprai* Bin. 1939 (det. C. Moscardini)

8-IX-1952 e 26-VII-1953:

Val Chiobbia (Biellese): Grotta della Cava di Marmo del Masuccio in Val Sorba: Oropa (Santuario): Grotta Ciutaron sul M. Fenera in Valsesia.

CATOPIDAE

Boldoria (Archeoboldoria) Barajoni Foc. 1952 (det. A. Focarile)

20-VIII-1951: 2-V-1953 e 26-VII-1953. Su tutto il percorso della grotta, con e senza l'uso delle trappole. Trogl obia.

TRICHOPTERA

LIMNOPHILIDAE

Micropterna sequas Mc. L. (det. G. P. Moretti)

28-VIII-1951: sulle pareti della stanza d'ingresso.

Oltre che in Italia, conosciuta nei Pirenei.

ARACHNIDA

ACARI

Tyroglyphus farinae L. (det. G. Lombardini)

8-IX-1952: al suolo in zona completamente buia.

Gamasus (Pergamasus) thesens var. *alpinus* Berl. (det. G. Lombardini)

26-VII-1953: sia nella prima stanza che in zona completamente oscura.

Cavità della Toscana e Grotta «Buco della Pieve» (Brescia).

Nota — In queste ricerche mi furono di grande aiuto i naturalisti Prof. Mario Bertolani, Dott.ssa Daria Bertolani-Marchetti e il Sig. Umberto Parenti, i quali, benchè orientati su ricerche scientificamente diverse dalle mie, mi diedero la possibilità di intensificare le ricerche sul terreno e di affrontare meglio i non lievi disagi logistici che questa Valle delle Alpi Pennine presenta: a loro vadano i miei più sentiti ringraziamenti.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. ARCANGELI: Il Genere *Alpioniscus* Racov. (Triconiscidi, Isopodi terrestri) Boll. Musei di Zool. e Anat. comp. R. Univ. Torino, vol. XLVIII, 1940, n. 105-115.
- (2) A. BERLESE: Monografia del genere *Camasus* Latr. Redia Vol. III, 1905, Firenze.
- (3) G. BINAGHI: Lo *Sphodrospis Ghillianii* Schaum., le sue razze e la sua diffusione nelle Alpi Occidentali. Mem. Soc. Ent. Italiana, Vol. XVIII, fasc. II, 1939, Genova.
- (4) A. BRIAN: Note sui *Trichoniscidi* (Isotopi cavernicoli). Stab. Tip. Ved. Papini e Figli, 1921, Genova.
- (5) C. CONCI: Contributo alla conoscenza della speleofauna della Venezia Tridentina. Mem. Soc. Ent. Italiana, Vol. XXX, 1951, Genova.
- (6) Cl. DELAMARE DEBOUTTEVILLE, H. GISIN: Collemboles cavernicoles de la Lombardie récoltés par M. Pavan. Rass. Speol. Italiana, Anno III, fasc. 4, 1951, Como.
- (7) Cl. DELAMARE DEBOUTTEVILLE, H. CISIN: Collemboles cavernicoles d'Italie, Boll. Soc. Ent. Italiana, Vol. LXXXI, n. 8-10, 1951, Genova.
- (8) A. FOCARILE: 2° contributo alla conoscenza dei Bathyscini paleartici (Coleoptera; Catopidae). Rass. Spel. Italiana, Anno IV, fasc. 3, 1952, Como.
- (9) G. M. GHIDINI: Revisione del gen. *Boldoria* Jeann. Mem. Soc. Ent. Italiana. Vol. XVI, 1937, Genova.
- (10) H. GISIN: Quelques Collemboles cavernicoles d'Italie du Nord. Boll. Soc. Ent. Italiana, Vol. LXXX, n. 9-10, 1950, Genova.
- (11) R. JANNEL: Faune Cavernicole de la France. 1926, Parigi.
- (12) B. LANZA: Speleofauna toscana. Att. Zool. suppl. all'Arch. Zool. Italiano, Vol. VI, 1942-49, Torino.
- (13) B. LANZA: Nota preliminare sulla fauna di alcune grotte dei monti della Calvana (Firenze). Atti Soc. It. di Sc. Nat. e del Mus. Civ. St. Nat. di Milano, Vol. LXXXVI, fasc. III-IV, 1947, Milano.
- (14) P. LUIGIONI: I Coleotteri d'Italia. 1929, Roma.
- (15) P. MANFREDI: VIII° Contributo alla conoscenza dei Miriapodi cavernicoli Italiani. Atti Soc. Ital. Sc. Ital. Sc. Nat. Milano, Vol. XCII, fasc. II-III-IV, 1953, Milano.
- (16) M. G. MASSERA: Collemboli della grotta «Arma della Pollera», n. 24, LI, presso Finale Ligure. Boll. Soc. Ent. Italiana, Vol. LXXXII, n. 3-4, 1952, Genova.
- (17) C. PARONA: Di due crostacei cavernicoli (*Niphargus puteans* Koch e *Titanethes feneriensis* ssp. n.) delle grotte di M. Fenera (Valsesia). Atti Soc. Ent. Ital. Sc. Nat. Vol. XXIII, 1880, Milano.
- (18) M. PAVAN: VI° Contributo alla conoscenza della fauna speleologica Bresciana. Mem. Soc. Ent. Italiana. Vol. XVI, 1937, Genova.
- (19) M. PAVAN, PAVAN MIRTE, R. SCOSSIROLI: Il Buco del Corno n. 1004 LO, 10. Rass. Speleol. Italiana. Anno V, fasc. 1, 1953, Como.

- (20) M. PAVAN, G. RONCHETTI: Sistematica, iconografia e distribuzione geografica del gen. *Boldoria* (Col. Catopidae), Mem. Soc. Ent. Italiana, Vol. XXIX, 1952, Genova.
- (21) A. PORTA: Fauna Coleopterorum Italica, 1923-49, Piacenza.
- (22) N. SANFILIPPO: Le grotte della provincia di Genova e la loro fauna. C.A.I. Memoria del Comitato Scientifico Centrale n. 2, 1950, Genova.
- (23) R. SCOSSIROLI: Dati catastali e notizie faunistiche sulle grotte dell'Alto Sebino bergamasco. Rass. Speleol. Italiana, Anno III, fasc. 2, 1951, Como.

Dati conduttometrici per il sistema
acqua - acido acetico - acido cloridrico
nell'intervallo di temperatura 20 - 120° C

Introduzione.

Lo studio dell'influenza che le variazioni di costante dielettrica, di viscosità e di temperatura esercitano sulla conducibilità di soluzioni di elettroliti è stato oggetto di molte ed accurate ricerche soprattutto dovute a Fuoss, Kraus e loro collaboratori (1-5). Nel caso di sistemi relativamente semplici, essi hanno potuto elaborare dei metodi per i quali è possibile calcolare da dati conduttometrici i valori delle costanti di dissociazione di coppie ioniche, qualora possibili.

In considerazione del caratteristico meccanismo di conducibilità proprio dello ione idrogeno, particolare interesse investe uno studio del genere esteso alle soluzioni di acidi ed è sorprendente come poche siano state le ricerche effettuate in tal senso, sia per quanto riguarda misure in solventi puri non acquosi (6-10), sia per quanto riguarda misure in solventi misti (11-13).

Scopo di questo e dei successivi analoghi lavori è quello di studiare conduttometricamente il comportamento dell'acido cloridrico in soluzioni acqua — acido acetico ai diversi rapporti percentuali di questi ed entro un largo intervallo di temperatura.

Sottoponendo questo importante elettrolita a considerevoli variazioni sia di costante dielettrica che di temperatura, noi ci riproiettiamo per lo meno per quel che riguarda le misure in solventi a costante dielettrica non troppo bassa, per es. superiore a 20, di estendere le nostre conoscenze sull'effetto di queste variabili sulla conducibilità elettrica dell'HCl non solo, ma anche di poter dedurre alcune informazioni riguardanti le sue proprietà termodinamiche.

In questa prima nota viene descritto il dispositivo sperimentale

da noi messo a punto per la preparazione di soluzioni anidre e per la misura di conducibilità di liquidi a diverse temperature sino sotto la temperatura di ebollizione della soluzione. Viene fornita inoltre una prima serie di dati riferentesi principalmente a misure di conducibilità di HCl in $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ al 90% in peso di acido acetico, effettuate per un intervallo di temperatura compreso tra 20 e 120°C .

Va segnalato ancora che scopo dei lavori in oggetto è anche quello di rendere possibile lo studio di cinetiche di solvolisi rilevate per via conduttometrica, fornendo alle diverse temperature e per i diversi rapporti acqua-acido acetico i diagrammi di taratura conducibilità/concentrazione di HCl in soluzione.

In relazione a ricerche in corso (14), concernenti la cinetica di solvolisi di alogenuri arilici, nel caso di processi a decorso relativamente veloce per la determinazione dell'acido cloridrico progressivamente formato, si rendeva utile sostituire al metodo argentometrico un metodo quale è quello conduttometrico più rapido tale da non determinare alcuna influenza sull'equilibrio di reazione.

Tale esigenza risulta altresì necessaria a seguito della circostanza che al crescere del momento polare e della conseguente tendenza alla ionizzazione dei composti considerati, in modo sempre più notevole interviene la possibilità diretta di reazione fra detti composti ed il nitrato d'argento titolante.

La scelta del solvente acqua-acido acetico al 90% di acido acetico in peso è stata pertanto condizionata da esigenze di lavoro di carattere cinetico.

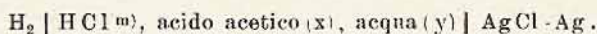
In tale ambiente a causa della ancor bassa costante dielettrica del mezzo ed a causa quindi di una grande tendenza alla associazione ionica alla molto bassa costante di dissociazione, da queste misure non fu possibile ricavare valori corretti delle costanti di equilibrio alle diverse temperature.

Le difficoltà sopra menzionate risultano essere anche funzione della bassa solvatabilità dell'acido cloridrico nel solvente a così basso tenor d'acqua.

Per l'acido acetico anidro per es. tale bassa percentuale di HCl solvatato risulta oltre che da misure di conducibilità (6) anche dalla confermata validità della legge di Henry verificata da Rodebusch (15).

In tale senso è augurabile che ulteriori misure di tensione parziale di vapore vengano estese a soluzioni di HCl in acido acetico a più spinta diluizione e venga studiato l'effetto su tale tensione di

graduali aggiunte di acqua, così come vengano effettuate misure con pile del tipo:



Parte sperimentale

PREPARAZIONE DELLE SOSTANZE PURE

Per la preparazione dell'acido acetico anidro rinviando a quanto già stato detto in un precedente lavoro (16).

L'acido cloridrico gassoso anidro veniva ottenuto secondo Sweeney (17).

L'acqua da conducibilità era preparata secondo Kraus e Dexter (18) e presentava una conducibilità specifica di $0,05-0,09 \cdot 10^{-6}$ mhos a 18°.

PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI ANIDRE

Data l'estrema avidità per l'acqua propria dell'acido cloridrico gassoso così come dell'acido acetico, si è dovuto rivolgere molta attenzione per evitare il contatto con l'umidità atmosferica delle soluzioni anidre durante la loro preparazione. Queste precauzioni erano necessarie nel caso in oggetto in quanto, come è noto, quantità anche piccole di acqua esercitano una influenza cospicua sul dato di conducibilità specifica della soluzione di acido cloridrico in acido acetico anidro (6).

Questo fatto può essere spiegato sia come conseguenza della variazione della costante dielettrica nel mezzo, sia, e soprattutto, come una conseguenza della sostituzione di uno ione ossonio H_3O^+ ad uno ione acetonio $CH_3COOH_2^+$ meno mobile.

La preparazione delle soluzioni era pertanto effettuato nella seguente maniera.

Il recipiente in cui era stato distillato l'acido acetico anidro veniva innestato mediante l'apposito giunto smerigliato alla riserva A di figura 1 ed in questa l'acido acetico veniva trasferito mediante dolce aspirazione praticata per mezzo del pistone di mercurio B (rubinetto 1 posizione II-III, rubinetti 2 e 7 in posizione I-III, rubinetti 8 e 9 aperti.

Allo scopo di evitare successivamente la messa in libertà di gas fortemente asorbito (ossigeno) dalle soluzioni di acido acetico, nella

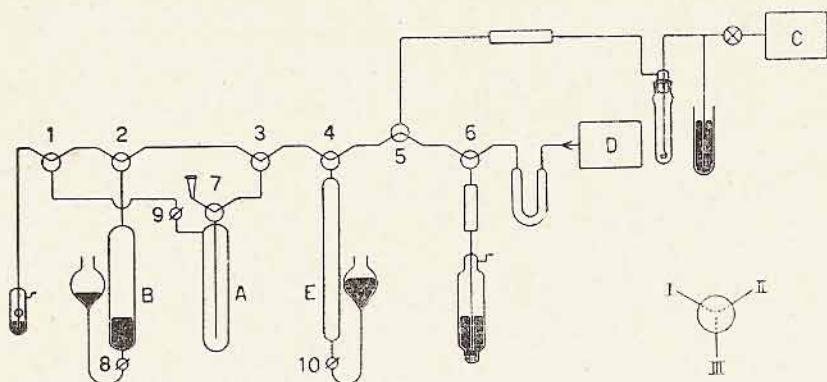


Fig. 1 - Schema del dispositivo per la preparazione di soluzioni anidre.

cella di conducibilità, in conseguenza degli aumenti di temperatura, veniva fatta gorgogliare nel liquido contenuto nella riserva A una corrente di idrogeno, che come noto presenta una minore solubilità in acido acetico.

Questi era prelevato dalla riserva C, anidrificato attraverso un borbottatore ad acido solforico, filtrato attraverso lana di vetro e addotto in A (rubinetti 1 e 5 in posizione I-III, rubinetto 4 in posizione II-III, rubinetti 3 e 7 in posizione I-II, rubinetto 9 aperto).

Cessato il borbottamento di idrogeno si provvedeva ad inviare nella riserva la quantità voluta di HCl prelevato da D, utilizzando per le misure di volume la buretta E (rubinetti 5 e 6 in posizione I - II, rubinetto 10 aperto) dalla quale a mezzo del pistone di mercurio veniva inviato in A (rubinetto 4 in posizione I-III, rubinetti 3 e 7 in posizione II-III, rubinetto 9 chiuso).

Raggiunta così approssimativamente la concentrazione di HCl in acido acetico desiderata, dopo aver inviato per breve tempo ancora una corrente di idrogeno nella riserva allo scopo di omogeneizzare la soluzione, si provvedeva a determinarne il titolo.

Il titolo in acido cloridrico della soluzione veniva determinato argentometricamente utilizzando una pipetta per pesata (fig. 2a) callettabile direttamente sullo smeriglio capillare della riserva A.

Da questa il liquido veniva spinto nella pipetta per pesata attraverso dolce pressione mediante il pistone B parzialmente carico di idrogeno (rubinetti 7 e 2 in posizione I-III, rubinetto 1 in posizione II-III, rubinetto 9 aperto).

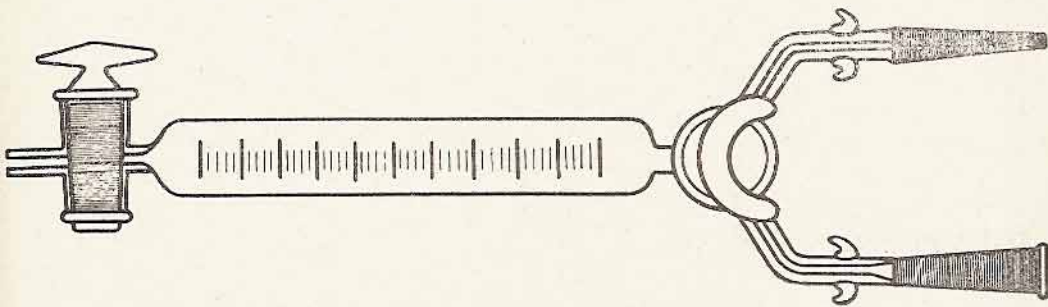


Fig. 2 a - Pipetta per pesata, per la determinazione del titolo delle soluzioni.

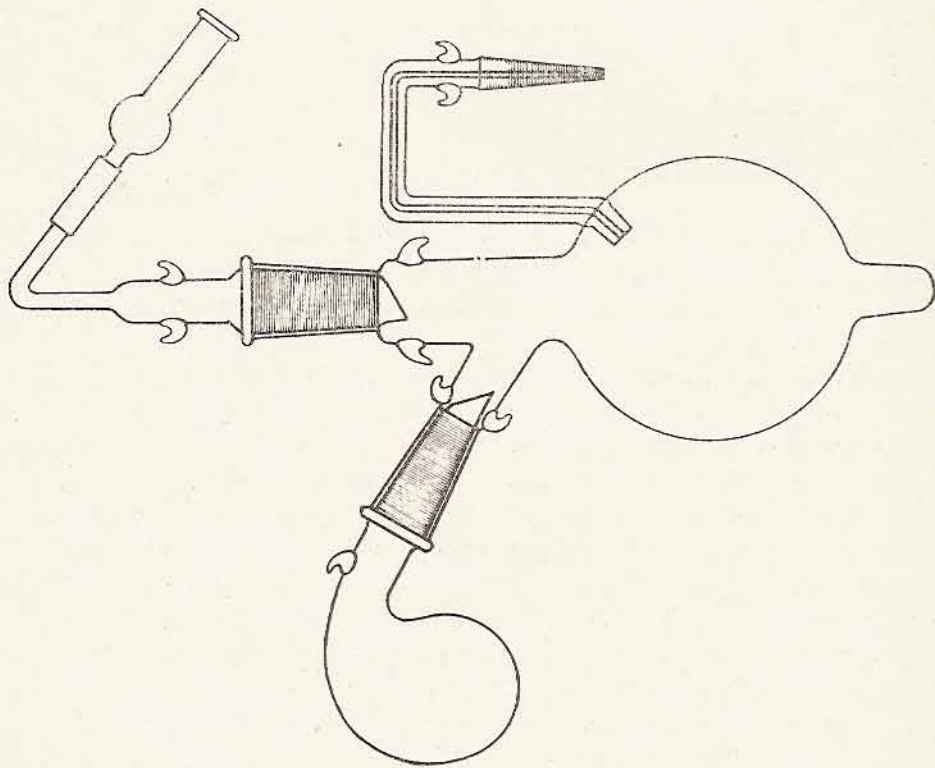


Fig. 2 b - Palloncino per il caricamento delle soluzioni nella cella.



Fig. 2 c - Cella per conducibilità.

SOLUZIONI DILUITE ACQUOSE

Nel caso di misure relative al sistema acido acetico-acido cloridrico-acqua, la soluzione di misura veniva preparata partendo da soluzioni acquose di acido cloridrico a titolo noto alle quali venivano aggiunte quantità variabili di acido acetico al 99% e acqua sì da garantire per le diverse concentrazioni di HCl usate, ugual rapporto in peso $\text{HAc}/\text{H}_2\text{O}$.

CARICAMENTO DELLA CELLA

La cella di conducibilità è stata disegnata appositamente in misura da soddisfare ad un tempo alle seguenti esigenze: possibilità di un rapido caricamento fuori del contatto con l'umidità; perfetta chiusura a mercurio tale da permettere l'esecuzione delle misure alla voluta pressione (sino a 2 atm.), impedendo ad un tempo la formazione di bolle gassose in seguito alla tendenza della soluzione a sviluppare HCl; automatismo per quanto riguarda la libera espansione del liquido a pressione costante in conseguenza della dilatazione termica.

Come risulta dalla figura 2c la cella è costituita propriamente di un corpo centrale cilindrico in cui sono collocati gli elettrodi di platino e la tasca per le termocoppie. Il corpo centrale di cm. 14 di altezza e di cm. 3 di diametro era comunicante superiormente ed inferiormente con due capillari lunghi cm. 26 e 36 rispettivamente. L'altezza totale era di cm. 85. I capillari saldati alle estremità hanno le funzioni di minimizzare trasferimenti di liquidi dalla zona centrale calda alle zone periferiche fredde.

Quanto sopra per evitare che il liquido a contatto del mercurio, con il quale è prevedibile una seppur minima possibilità di reazione dell'acido cloridrico, pervenga alla zona degli elettrodi modificando il dato di conducibilità.

La bolla saldata superiormente nel capillare più elevato serve ad impedire l'eventuale caduta di mercurio nella zona centrale, allorchè, riempito completamente di liquido la cella, viene dal bicchierino chiamata in dolce depressione una piccola quantità di mercurio in maniera da interporre nel capillare, fra rubinetto e soluzione, un battente di mercurio.

La bolla inferiore, che a caricamento ultimato, è piena di mer-

curio, è stata costruita di volume maggiore di quello dovuto alla dilatazione termica, in corrispondenza della massima temperatura di lavoro per il liquido contenuto in cella.

In tale modo si è sempre garantiti che tra rubinetto e liquido vi sia sempre un battente di mercurio.

Il palloncino in fig. 2b viene ora calettato attraverso lo smeriglio capillare sulla riserva A. Mettendo il rubinetto 7 in posizione I-II e manovrando opportunamente i rubinetti 3-6 si fa passare per un tempo sufficiente idrogeno in tutto il palloncino.

Disaerato il palloncino, il rubinetto 7 veniva posto in posizione I-III ed il liquido prelevato esercitando una dolce pressione con idrogeno comandato col pistone di mercurio B.

Caricato così il palloncino, il tappo N/12 superiore veniva rapidamente sfilato e calettata su di esso la cella da conducibilità avente anch'essa un raccordo smerigliato N/12.

Dopo aver introdotto nella riservetta laterale, ribaltabile, del mercurio, il liquido veniva fatto salire nella cella mediante leggera pressione esercitata attraverso lo smeriglio capillare, fino ad un prefissato livello. Rovesciato quindi sul fondo del palloncino il mercurio della riservetta, lo si faceva salire per pressione nella cella fino a riempire la bolla inferiore.

A questo punto la cella risultava completamente riempita di liquido. Versato in piccola quantità del mercurio nel bicchierino superiore della cella, mediante leggera depressione, questi veniva richiamato sino ad occupare il capillare del sottostante rubinetto per una lunghezza di qualche centimetro.

Chiuso il rubinetto superiore della cella, questa veniva sfilata dal palloncino e collegata attraverso un raccordo alla colonna di mercurio di altezza tale da esercitare la voluta pressione sul liquido in cella.

La costante di cella era stata determinata e controllata con soluzione di KCl purissimo N/100, e valeva $7,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Le misure della resistenza venivano eseguite con un ponte da conducibilità a 1000 periodi della Metrohms.

Il termostato era del tipo a bagno d'aria. Mediante l'impiego di un dispositivo elettronico da noi costruito per la termostattizzazione del bagno, ed oggetto di una breve nota in corso di stampa, la temperatura del liquido nella cella di misura veniva mantenuta a $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Detta temperatura veniva misurata mediante coppie termoelettriche utilizzando un potenziometro K2 della Leeds e Northrup.

Le termocoppie sono state tarate con i seguenti punti fissi di temperatura:

0.00° C	acqua — ghiaccio
32.383 ± 0.001° C	punto di transizione $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$
48.17° C	punto di transizione $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
80.10° C	p. f. della naftalina
100.00° C	p. e. dell'acqua.

Risultati e discussioni

Conducibilità dell'acido acetico per aggiunta di acqua o acido cloridrico nell'intervallo di temperatura 20-120°C. — In tabella N° 1 sono riportati i dati riguardanti l'effetto di temperatura sulla conducibilità delle soluzioni $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$ alle percentuali a fianco di ciascuna serie indicata.

Come risulta da detta tabella e dal diagramma (Fig. N 3) ad essa corrispondente, coll'aumentare della percentuale d'acqua nella soluzione si viene a verificare oltre ad un aumento della conducibilità specifica, un'influenza sulla forma della curva κ/t , la quale da prima convessa (cioè con tutti i coefficienti di temperatura positivi) va mano a mano appiattendosi sino a presentare per la curva N 5 (90% in HAc) in corrispondenza delle temperature superiori un netto punto di massimo (almeno un coefficiente termico negativo). Questo fenomeno che è stato riscontrato anche per tutte le curve riguardanti il sistema $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O-HCl}$ al 90% in HAc, più sotto riportate, e in maniera sempre più accentuata con l'aumentare della concentrazione molare di HCl in soluzione, può essere interpretato, per analogia, come conseguenza della regressione della dissociazione dell'acido acetico per effetto della temperatura. La formazione del punto di massimo nelle curve in oggetto risulterebbe quindi soprattutto come la conseguenza di due fenomeni concomitanti: un effetto termico sulla viscosità del mezzo per cui la conducibilità ionica aumenta di circa il 2% per grado di temperatura, ed un effetto termico di risistemazione dell'equilibrio di dissociazione dell'HAc, che interviene negativamente sul dato di conducibilità.

Allo scopo di aver qualche informazione circa l'effetto della temperatura sulla conducibilità dell'HCl in acido acetico anidro agli ef-

fetti anche di verificare attraverso le misure di conducibilità se una tale soluzione dopo riscaldamento accusasse una sostanziale perdita

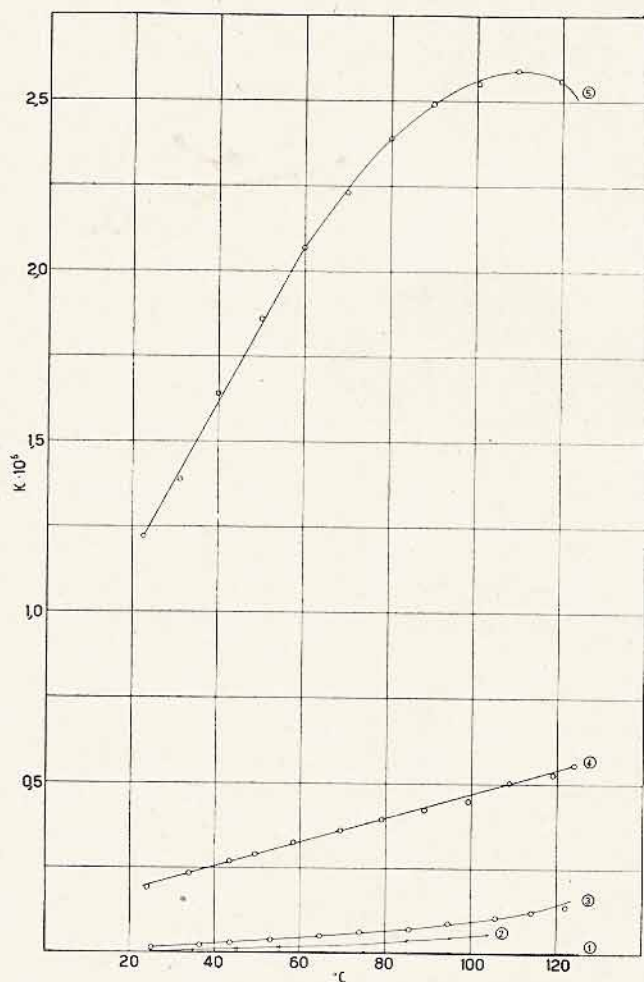


Fig. 3 - Effetto della temperatura sulla conducibilità specifica di soluzioni di H_2O o HCl in CH_3COOH .

Curva 1 CH_3COOH anidro

» 2 $CH_3COOH - H_2O$ ($H_2O = 1,32\%$)

» 3 $CH_3COOH - HCl$ ($HCl = 7,64 \cdot 10^{-3}$ eq./l.)

» 4 $CH_3COOH - H_2O$ ($H_2O = 5,02\%$)

» 5 $CH_3COOH - H_2O$ ($H_2O = 10,06\%$)

di titolo, sono state eseguite delle misure con una soluzione di HCl 7,64 m.molare in detto solvente. Come risulta dalla curva N 3 di fig. 3 tale soluzione presenta un andamento simile a quello pre-

TABELLA N° 1

Dati di conducibilità specifica di soluzioni di H_2O in HAc e di HCl in HAc nell'intervallo di temperatura 20-125 °C.

Serie N°	t°	K	Serie N°	t°	K	Serie N°	t°	K
1 CH_3COOH anidro	25,00	$0,27 \cdot 10^{-8}$	2 $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} = 1,32\%$) a 25°	25,00	$0,57 \cdot 10^{-7}$	3 CH_3COOH anidro [HCl] = $7,64 \cdot 10^{-2}$ eq./l. a 25° C	25,00	$0,15 \cdot 10^{-6}$
	35,00	0,47 »		35,00	0,82 »		35,00	0,23 »
	45,00	0,68 »		45,00	1,16 »		43,50	0,30 »
	55,00	0,89 »		55,00	1,63 »		53,50	0,39 »
	65,00	1,11 »		85,00	3,77 »		62,50	0,51 »
	75,00	1,37 »		95,00	4,86 »		74,00	0,63 »
	85,00	1,62 »		104,00	5,73 »		85,50	0,72 »
	95,00	1,98 »		114,00	6,9 »		94,50	0,90 »
	105,00	2,32 »		124,00	8,5 »		105,50	1,07 »
	115,00	2,67 »					114,00	1,23 »
	125,00	3,00 »					122,00	1,38 »
4 $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} = 5,02\%$) a 25°	24,00	$1,92 \cdot 10^{-8}$	5 $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O} = 10,06\%$) a 25°	22,50	$1,22 \cdot 10^{-5}$			
	33,90	2,35 »		30,10	1,39 »			
	43,30	2,71 »		39,75	1,64 »			
	49,18	2,90 »		50,00	1,86 »			
	58,20	3,26 »		59,90	2,07 »			
	69,20	3,62 »		69,85	2,23 »			
	78,90	3,94 »		80,00	2,39 »			
	88,90	4,22 »		89,90	2,49 »			
	99,10	4,46 »		100,40	2,55 »			
	108,70	5,03 »		109,60	2,59 »			
	118,90	5,26 »		119,60	2,60 »			
	123,80	5,54 »						

sentato dalle soluzioni di H_2O in HAc , corrispondendo all'incirca ad una soluzione H_2O - HAc al 1,5% in peso di H_2O . I valori di conducibilità misurati alle diverse temperature durante la fase di raffreddamento, erano in sostanziale accordo con i corrispondenti valori ottenuti durante la fase di riscaldamento.

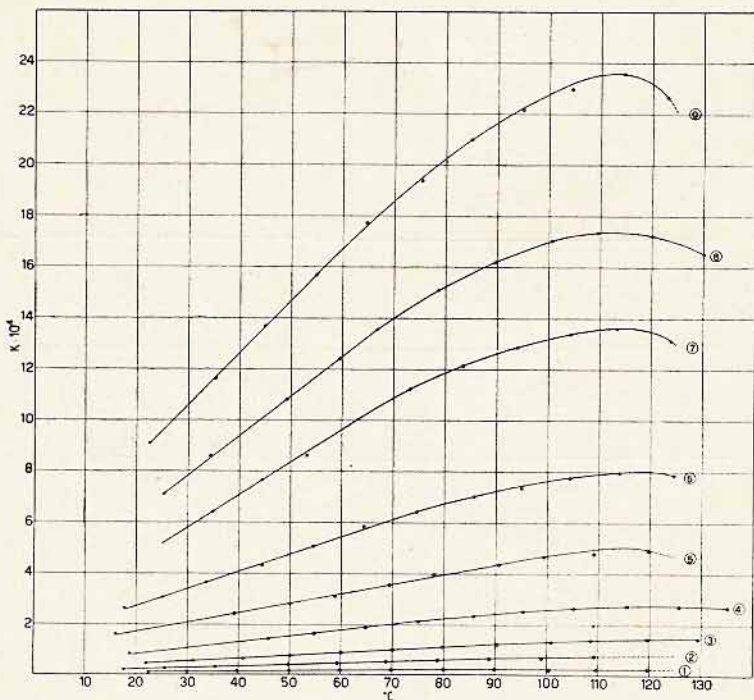


Fig. 4 - Effetto della temperatura sulla conducibilità specifica delle soluzioni di HCl in $\text{HAc-H}_2\text{O}$ al 90%. Le concentrazioni iniziali di HCl (a 25°) erano:

- Curva 1 $\text{HCl} = 0$ (solvente)
- » 2 $\text{HCl} = 0,099 \cdot 10^{-2}$ mole/l.
- » 3 $\text{HCl} = 0,218$ » »
- » 4 $\text{HCl} = 0,487$ » »
- » 5 $\text{HCl} = 0,994$ » »
- » 6 $\text{HCl} = 1,925$ » »
- » 7 $\text{HCl} = 3,820$ » »
- » 8 $\text{HCl} = 5,476$ » »
- » 9 $\text{HCl} = 7,800$ » »

Per quanto riguarda le misure a 25°C sia per le soluzioni di H_2O in HAc sia per le soluzioni di HCl in HAc i nostri dati sono in accordo con quelli ricavati da misure analoghe da Kolthoff e Willman (6).

TABELLA N. 2

Sistema HAc — H₂O (H₂O = 10,06%)

Dati di conducibilità specifica delle soluzioni di HCl
nell'intervallo di temperatura 20 - 120° C.

Conc. HCl a 25°	t°	K 10 ⁴	Conc. HCl a 25°	t°	K 10 ⁴
1 0,099.10 ⁻² mole/litro	17,61	0,241	2 0,218.10 ⁻² mole/litro	22,00	0,473
	25,70	0,282		31,17	0,572
	35,50	0,339		41,00	0,673
	49,80	0,433		50,20	0,782
	59,40	0,503		60,00	0,908
	68,90	0,559		70,00	1,030
	78,90	0,628		79,70	1,141
	88,90	0,689		90,40	1,261
	99,10	0,711		100,90	1,357
	109,30	0,778		108,60	1,414
3 0,487.10 ⁻² mole/litro			4 0,994.10 ⁻² mole/litro	119,60	1,455
				129,50	1,470
	18,60	0,866		16,10	1,628
	45,90	1,418		39,20	2,440
	54,80	1,683		50,00	2,818
	64,90	1,914		58,90	3,142
	75,10	2,151		69,50	3,585
	85,90	2,364		78,10	3,989
	95,50	2,556		90,70	4,381
	105,30	2,670		99,50	4,700
5 1,925.10 ⁻² mole/litro	115,60	2,718	6 3,820.10 ⁻² mole/litro	109,20	4,828
	125,80	2,755		119,80	4,963
	135,20	2,705			
				35,00	6,450
	17,80	2,650		44,50	7,670
	25,30	3,087		53,20	8,630
	33,90	3,660		63,10	10,05
	44,60	4,329		73,20	11,25
	54,50	5,071		83,40	12,17
	64,40	5,867		69,90	12,88
7 5,476.10 ⁻² mole/litro	74,50	6,454	8 7,800.10 ⁻² mole/litro	104,30	13,39
	85,80	7,029		113,40	13,63
	95,00	7,364		123,80	13,15
	104,40	7,776			
	114,00	7,968		22,50	9,120
	124,60	7,889		35,27	11,64
				44,85	13,71
	25,50	7,130		54,90	15,70
	34,41	8,626		64,60	17,75
	49,25	10,82		75,35	19,40
	59,45	12,43		84,85	21,01
	66,80	13,57		94,35	22,18
	78,60	15,10		104,40	22,97
	89,65	16,21		114,50	23,58
	100,60	17,06		123,00	22,68
	109,50	17,36			
	120,00	17,23			
	130,10	16,55			

Conducibilità dell'acido cloridrico in acido acetico-acqua al 90% il peso, nell'intervallo di temperatura 20-120°C. — I dati sperimentali per le diverse serie di esperienze sono riportati in tabella 2 in corrispondenza della temperatura di misura.

In ciascun caso almeno due differenti campioni per ciascuna soluzione vennero esaminati, ottenendo sempre risultati tra loro in accordo. Per ragioni di spazio vengono però qui riportate per ogni concentrazione di HCl esaminata una sola serie di misure.

Va segnalato inoltre che i valori di conducibilità ottenuti per una stessa serie passando da temperature superiori a quelle inferiori (ritorno) risultavano anche in questo caso in molto buon accordo con quelli ottenuti in andata. Ciò dimostra che durante il tempo tutto di esperienza non ci furono apprezzabili interazioni tra soluzioni e mercurio di chiusura e tra soluzioni e pareti della cella.

Nella elaborazione dei valori κ non è stato ritenuto opportuno apportare alcuna correzione per il solvente (la conducibilità del solvente è comunque riportata in tabella 1 alle diverse temperature) sia a causa dell'incertezza sulla natura della conducibilità di esso, sia perchè una correzione per la conducibilità del solvente rendeva i diagrammi $\log \Lambda / \log c$ irregolari, ed in meno soddisfacente accordo con quanto ci si doveva teoricamente aspettare.

Allo scopo di operare, sui dati di conducibilità ottenuti a temperature superiori a 25°, la correzione dovuta alla variazione di concentrazione in conseguenza della dilatazione termica della soluzione, sono state calcolate (tab. 3) le isoterme κ /concentrazione effettiva di HCl espressa in m/litro, utilizzando per la correzione di dilatazione termica i coefficienti di dilatazione ottenuti in un precedente lavoro per il sistema HAc-H₂O (16).

In tal modo i valori di concentrazione risultavano corretti a meno dell'1% essendo risultato per tutte le c di HCl da noi impiegate, l'effetto di questo sulla dilatazione termica del sistema trascurabile.

Dalle isoterme si sono potuti ottenere facilmente i dati riportati nel diagramma di fig. 5 corrispondenti alle variazioni di conducibilità per variazioni di temperatura, a costante valore di c_{HCl} .

Tali isoterme infatti risultano essere esprimibili con relazioni del tipo $\kappa = A \cdot c^x$, dove x è un coefficiente variabile con la temperatura e A risulta essere la conducibilità specifica per $c=1$.

L'accordo tra valori sperimentali e valori calcolati era dell'ordine del 4% che rappresenta anche l'ordine di riproducibilità delle misure sperimentali.

La relazione lineare tra $\log. \kappa$ e $\log. c$ è indubbia dimostrazione della presenza di accoppiamenti ionici (2) possibili in un solvente a così bassa costante dielettrica. La conducibilità equivalente limite alle diverse temperature è stata determinata per il metodo di Fuoss e Kraus (5).

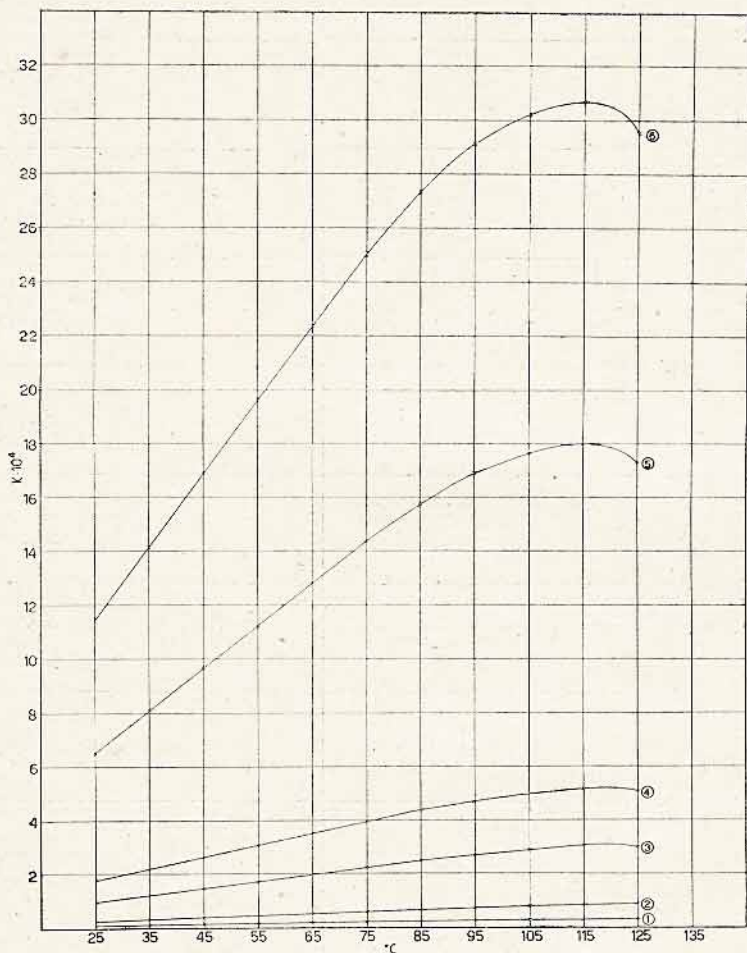


Fig. 5 - Effetto della temperatura sulla conducibilità specifica delle soluzioni a concentrazione costante di HCl in HAc-H₂O al 90%.

- Curva 1 HCl = 0 (solvente)
 » 2 HCl = 0.001 mole/l.
 » 3 HCl = 0.005 »
 » 4 HCl = 0.010 »
 » 5 HCl = 0.050 »
 » 6 HCl = 0.100 »

TABELLA N 3

Sistema HAc — H₂O (H₂O = 10,06 %) o/o

Dati di conducibilità specifica (interpolati) delle soluzioni di HCl riferiti per le diverse isoterme a valori di concentrazione di HCl corretti per l'effetto della temperatura

t°	25°		35°		45°		55°		65°		75°	
	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²
	0,280 0,500 0,900 1,930 3,070 5,160 7,040 9,540	0,099 0,218 0,487 0,991 1,925 3,825 5,476 7,800	0,340 0,610 1,220 2,290 3,730 6,450 8,600 11,60	0,098 0,216 0,482 0,984 1,905 3,786 5,421 7,721	0,401 0,720 1,450 2,670 4,410 7,740 10,16 13,68	0,097 0,213 0,477 0,974 1,886 3,748 5,365 7,642	0,470 0,850 1,680 3,040 5,090 9,020 11,71 15,74	0,096 0,211 0,472 0,964 1,866 3,709 5,309 7,563	0,530 0,900 1,920 3,420 5,750 10,31 13,28 17,80	0,095 0,219 0,467 0,953 1,847 3,669 5,253 7,483	0,600 1,080 2,150 3,800 6,410 11,44 14,64 19,58	0,094 0,207 0,462 0,943 1,827 3,630 5,196 7,402
t°	85°		95°		105°		115°		125°			
	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²	K. 10 ⁴	c. 10 ²		
	0,660 1,190 2,350 4,170 7,000 12,33 15,89 21,00	0,093 0,201 0,457 0,933 1,806 3,590 5,139 7,320	0,710 1,290 2,540 4,540 7,460 13,00 16,72 22,16	0,092 0,202 0,452 0,922 1,786 3,549 5,080 7,237	0,750 1,380 2,570 4,860 7,790 13,41 17,18 23,13	0,091 0,199 0,446 0,911 1,765 3,507 5,020 7,151	(0,800) 1,430 2,740 4,980 7,970 13,63 17,36 23,52	0,089 0,197 0,441 0,900 1,744 3,465 4,960 7,066	(0,780) 1,460 2,750 5,000 7,880 13,06 17,00 (22,20)	0,088 0,195 0,435 0,889 1,722 3,421 4,898 6,977		

Sfortunatamente questi calcoli, basati sui dati ottenuti per le soluzioni più diluite sono considerevolmente incerti a causa dell'influenza

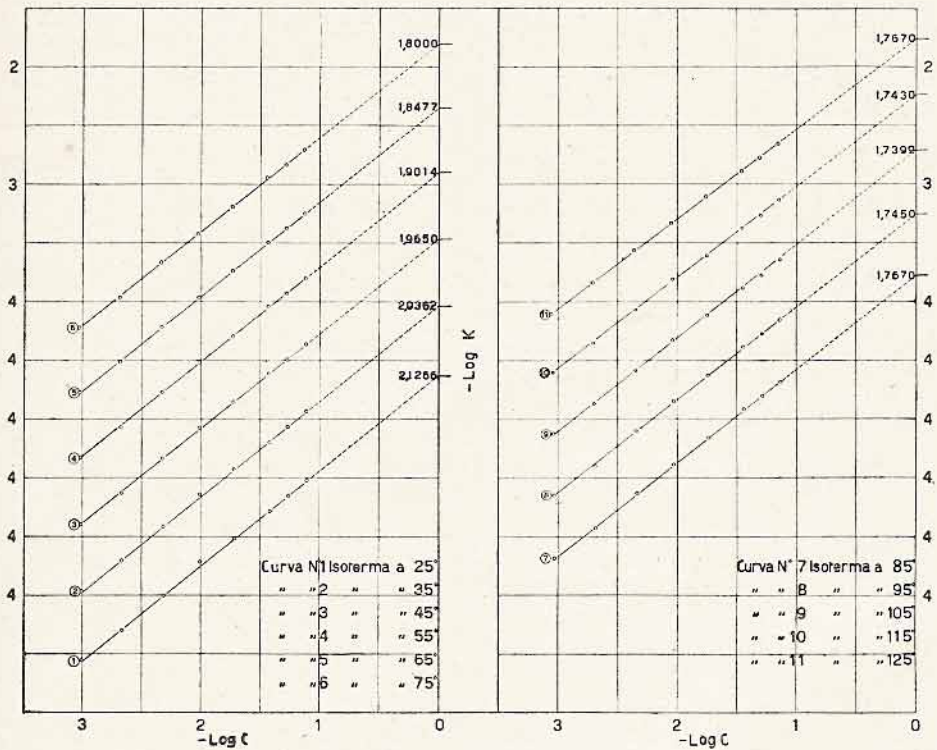


Fig. 6 - Diagrammi di $\log \kappa / \log C$ HCl

I valori dei parametri dell'equazione $\kappa_t = A(c_t)^x$ sono:

t°	A	x	t°	A	x
25	$74,7 \cdot 10^{-4}$	0,815	85	$171,0 \cdot 10^{-4}$	0,795
35	92,0 »	0,813	95	180,0 »	0,790
45	108,4 »	0,806	105	182,0 »	0,780
55	125,5 »	0,805	115	180,7 »	0,771
65	142,0 »	0,805	125	171,0 »	0,763
75	158,5 »	0,801			

della conducibilità del solvente. In conseguenza di tale difficoltà i valori numerici ottenuti risultano di dubbio significato.

Difficoltà analoghe furono riscontrate da (19) e (20-21) nel caso di misure di conducibilità di sali in HAc anidro.

La conducibilità specifica calcolata per $c_{HCl} = 1$ è riportata in diagramma N. 7 in funzione di t . Per quanto su i valori di κ non sia stata apportata alcuna correzione per le variazioni di viscosità del sol-

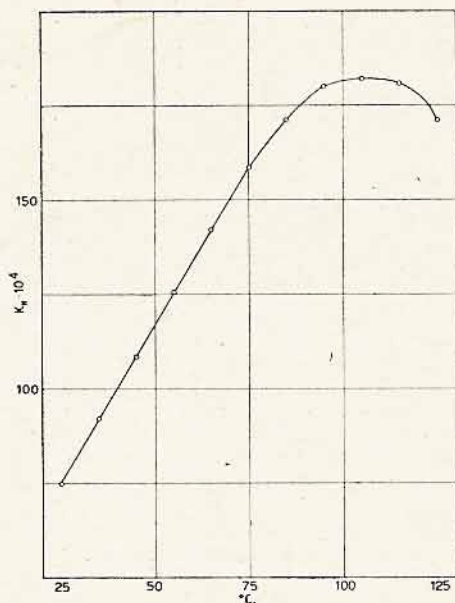


Fig. 7 - Valori di conducibilità specifica per $c_{HCl} = 1$ mole/l. alle diverse temperature

vente, dappoiché la relazione di Walden non è verificata per lo ione H^+ , si ha tuttavia ragione di pensare che la forte variazione di pendenza nel diagramma κ/t per t compresi tra 65 e 120°C non possa essere che in parte giustificata dalla variazione di viscosità del solvente.

Come già brevemente accennato, noi abbiamo fatto in tal caso l'ammissione che detta variazione di pendenza sia dovuta almeno in parte allo spostamento dell'equilibrio



per effetto della temperatura, nel senso di una maggiore formazione di ioni associati HCl.

Quanto sopra trova riscontro per soluzioni diluite nell'ambiente acquoso o misto dove, come è noto, la costante di formazione degli acidi indissociati passa per un minimo al variare di t nell'intorno della temperatura ambiente (22-23), e per sistemi condensati allo stato fuso, per es. NH_4Cl fuso, dove lo ione NH_4^+ , passando da acido debole (nel senso di Brönsted e Lowry) — quale è in soluzioni a temperatura ambiente — ad acido forte, cede il protone alla base coniugata Cl^- mettendo conseguentemente in libertà HCl (*).

Va segnalato inoltre che la diminuzione di conducibilità con l'aumentare delle temperatura può essere in gran parte attribuita ad una sistemazione sempre più disordinata delle molecole d'acqua con il riscaldamento, e tale da ridurre di conseguenza la possibilità del trasporto a catena del protone secondo Grotthus. Quanto sopra in particolare giustificerebbe maggiormente la presenza del massimo di conducibilità alla stessa temperatura (110°c. circa) al variare della concentrazione di elettrolita presente in soluzione.

Ulteriori dati riguardanti il sistema $\text{HAc} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ a più ricche percentuali di acqua verranno fornite in un prossimo lavoro.

Ringraziamo vivamente il prof. L. Riccoboni per gli utilissimi consigli fornitici nell'allestimento del dispositivo sperimentale.

RIASSUNTO

Vengono forniti per le temperature comprese tra 20 e 120° C i dati di conducibilità riferentesi a soluzioni $\text{HAc}-\text{H}_2\text{O}$ 90% in peso in presenza di concentrazioni di HCl variabili tra $1 \cdot 10^{-3}$ ed $1 \cdot 10^{-1}$ eq./l.

L'analisi dei diagrammi isotermini $\log \Lambda / \log c$. mette in evidenza come anche alle più basse concentrazioni di HCl in soluzione questi si trovi fortemente impegnato in accoppiamenti ionici causati dal molto basso valore della costante dielettrica del solvente misto.

Le equazioni isoterme per il calcolo della concentrazione di acido cloridrico dal dato di conducibilità, risultano essere del tipo $\kappa = A \cdot c^x$, A essendo la conducibilità specifica estrapolata per

(*) Ciò spiega appunto il potere solvente che i sali ammoniaci allo stato fuso hanno per pressochè tutti i minerali.

concentrazione HCl N ed x è un coefficiente funzione anch'esso della temperatura.

Queste equazioni riproducono il dato di misura entro i limiti di errore sperimentale.

Viene descritto un dispositivo per la preparazione di soluzioni anidre nonchè una cella che permette di eseguire misure di conducibilità a temperature superiori e 100° ed a completo riempimento di liquido.

Modena, 30 luglio 1955

Istituto di Chimica Fisica dell'Università

BIBLIOGRAFIA

- (1) C. A. KRAUS e R. M. FUOSS: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 21 (1933).
- (2) C. A. KRAUS e R. M. FUOSS: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 476 (1933).
- (3) C. A. KRAUS e R. M. FUOSS: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1019 (1933).
- (4) R. M. FUOSS: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 488 (1935).
- (5) D. J. MEAD, R. M. FUOSS e C. A. KRAUS: *Trans. Far. Soc.* 32, 594 (1936).
- (6) I. M. KOLTHOFF e A. WILLMAN: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1007 (1934).
- (7) M. HLASKO e E. MICHALSKI: *Roczniki Chem.* 18, 220 (1938).
- (8) HUSSEIN SADEK: *J. Indian Chem. Soc.* 29, 846 (1952).
- (9) S. YCAHOBYN: *J. Gen. Chem. Russ.* 14, 215 (1934).
- (10) E. W. KANNING, J. B. BYRNE e E. G. BOBALEK: *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1700 (1944).
- (11) B. B. OWEN e G. W. WATERS: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2371 (1938).
- (12) H. GOLDSCHMIDT: *Z. Physik. Chem.* 89, 129 (1914); 91, 46 (1916); 91, 51 (1916).
- (13) K. CRUSE e H. STÖHR: *Z. Elektr. Chem.* 56, 561 (1952).
- (14) L. RICCOBONI, G. BARBIERI e A. PIGNEDOLI: *Ricerca Sci.* 23, 415 (1953); L. RICCOBONI, G. BARBIERI, D. GARILLI e A. PIGNEDOLI: *Ricerca Sci.* 23, 415 (1953).
- (15) W. RODEBUSCH e R. EWART: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 419 (1932).
- (16) P. PAPOFF e A. RAGNI: *Annali di Chim.* 45, 279 (1955).
- (17) O. R. SWEENEY: *J. Am. Chem. Soc.* 39, 2186 (1917).
- (18) C. A. KRAUS e W. B. DEXTER: *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2468 (1922).
- (19) B. V. WEIDNER, A. W. HUTCHISON e G. C. CHANDLEE: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2877, (1938).
- (20) R. C. SCHONEBAUM: *Nature* 170, 422 (1952).
- (21) M. M. JONES e E. GRISWOLD: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3247 (1954).
- (22) H. S. HARNED e R. A. ROBINSON: *Trans. Far. Soc.* 36, 973 (1940).
- (23) H. S. HARNED e F. H. M. NESTLER: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 966 (1946).

Relais elettronico ad intermittenza per termoregolazione

Il controllo del riscaldamento di un termostato con il metodo della semplice apertura e chiusura del circuito riscaldante può dar luogo, come è noto, a considerevoli oscillazioni della temperatura (1). Ciò, ovviamente, si verifica in modo accentuato allorchè la capacità e la conducibilità termica della massa termostatica sono relativamente basse riferite alla potenza del riscaldatore. Il criterio più economico per evitare i predetti fenomeni di pendolamento consiste nel conferire con continuità energia di poco inferiore a quella necessaria per mantenere la temperatura voluta limitando il controllo nei confronti di una aliquota che si aggiunge alla precedente.

Nel mentre tale criterio trova largo impiego in complessi tecnico-industriali destinati a un diagramma di esercizio costante, difficoltà di ordine pratico non rendono sempre attuabile il criterio predetto in laboratorio.

I notevoli progressi realizzati nella tecnica della termoregolazione nell'ambito della pratica di laboratorio, sono stati raggiunti aumentando da un lato la sensibilità degli elementi termometrici sia a resistenza (termistori) che a dilatazione, dall'altra mettendo a punto relais proporzionali atti a conferire potenze mano a mano decrescenti con l'avvicinarsi del sistema al punto di equilibrio.

Merita essere posto in evidenza che la possibilità di eliminare le oscillazioni attraverso un semplice aumento di sensibilità del termometro a dilatazione (termometro a contatto), è fortemente limitata dalla circostanza che sia la densità di corrente ai contatti sia la capacità termica dell'elemento non devono superare valori critici determinati. D'altro canto un criterio di proporzionalità realizzato con

mezzi meccanici, per quanto ci consta è stato messo a punto soltanto dalla casa Sunvic (*).

In tal caso il filo di contatto con il mercurio è sopportato da un elemento bimetallico, riscaldato elettricamente in parallelo al riscaldatore del termostato.

All'atto del contatto un soccorritore elettronico interrompe il doppio circuito di riscaldamento e l'elemento bimetallico diminuendo per raffreddamento la propria deformazione, risolve il filo fino a staccarlo nuovamente dal mercurio ridando con ciò energia al riscaldatore. Di conseguenza il mercurio del termoregolatore si alza ulteriormente, il bimetallo nuovamente si deforma fino a che ristabilito il contatto, si ripete il ciclo.

Man mano che il mercurio sale il tempo richiesto dal bimetallo per staccare il filo del mercurio diventa sempre più lungo per modo che gradualmente il rapporto fra tempo di chiusura e tempo di apertura va man mano decrescendo fino a portarsi ad un valore cui compete un contributo medio di energia esattamente sufficiente a compensare le perdite.

Criteri di termoregolazione proporzionale realizzati per via elettronica si riconducono sostanzialmente al seguente principio (2): l'uscita di un ponte alimentato in alternata, un braccio del quale è rappresentato dall'elemento termometrico a resistenza (resistenza a platino, termistore oppure la resistenza stessa riscaldante), è amplificata ed applicata alla griglia di un tyratron. La tensione di uscita del ponte è, a seconda della condizione di bilanciamento in fase e in ritardo di 180° rispetto alla tensione principale di alimentazione applicata al ponte ed al tyratron. Vien fatto in modo che la condizione di fasamento, con conseguente scorrimento di corrente nel triodo a gas, corrisponda ad un raffreddamento del termostato e viceversa.

Allo scopo di garantire proporzionalità fra tempi di accensione del tyratron ed entità dello sbilanciamento il dispositivo predetto viene migliorato introducendo tra le due tensioni (quella di uscita del ponte e quella applicata all'anodo del tyratron) uno sfasamento fisso di 90° .

A seconda delle potenze richieste la corrente fluente nel tyratron viene utilizzata come tale nel riscaldatore oppure va a controllare una impedenza o trasformatore saturabile (3).

(*) Sunvic Controls Ltd. 10 Essex Street, Strand, London, Technical Publication E A 11 (f).

La corrente di saturazione richiesta in tal caso è piuttosto elevata: condizione che deve essere fronteggiata nella scelta delle caratteristiche di potenza del triodo e dell'alimentatore.

In aggiunta, quando il sistema è molto lontano dalla temperatura di equilibrio il tyatron può essere danneggiato a causa della eccessiva corrente a meno che non sia protetto da un adeguato sistema limitativo.

Va infine fatto presente che gli elementi saturabili sopracitati essendo poco sensibili richiedono considerevoli escursioni di potenziale sulla griglia del triodo a gas, per cui se cambiano le perdite termiche nel sistema controllato, la nuova temperatura di equilibrio può differire considerevolmente da quella precedentemente fissata.

Sulla base di queste considerazioni, noi ci siamo proposti di ripiegare nuovamente sull'impiego del relais elettromagnetico cercando il più possibile di ovviare all'insufficienza del sistema aperto chiuso e garantendoci una corrente di comando estremamente esigua atta a non compromettere termometri a contatto anche di elevata sensibilità.

Essendo il fenomeno di pendolamento dovuto all'inerzia termica del sistema e principalmente allo sfasamento fra temperatura della resistenza riscaldante e temperatura dell'elemento sensibile, abbiamo ritenuto che indubbio vantaggio risultasse evitando troppo lunghi tempi di chiusura e di apertura. A tal fine mediante il dispositivo qui descritto l'energia viene conferita in modo intermittente con intervalli costanti di interruzione. I periodi di riscaldamento sono impostabili a piacere entro una vasta gamma mediante due separati selettori, riferentisi rispettivamente ai tempi di riscaldamento operanti a temperature inferiori e superiori a quella prefissata di equilibrio.

Per ogni condizione di equilibrio può pertanto essere scelta una coppia di valori di tempo, superiore ed inferiore, per la quale si realizza l'optimum di termoregolazione.

Tale criterio di lavoro si ricollega in parte a quanto è stato proposto da R. Scott (4). Nel dispositivo dovuto a questo autore, l'energia viene ancora fornita ad intermittenza ma solo sino a che la temperatura è inferiore a quella di equilibrio: fenomeni di surriscaldamento vengono in tal caso ovviati mediante una automatica diminuzione dei tempi di riscaldamento, utilizzando ancora il criterio di proporzionalità.

La maggiore semplicità ed economia dell'apparecchio da noi proposto e la circostanza che esso non comporta l'impiego d'obbligo di termistori come elementi sensibili, come pure i soddisfacenti risultati

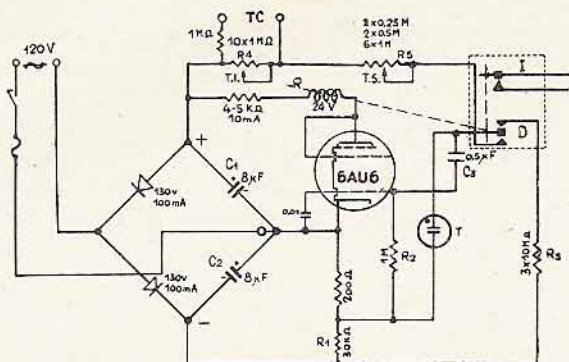


Fig. 1 - Shema del relais elettronico.

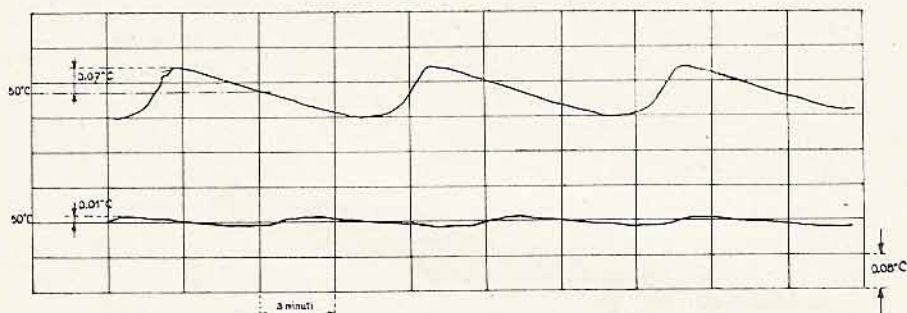


Fig. 2 - Esempio di termoregolazione a 50°: registrazione delle variazioni di temperatura effettuate includendo nel circuito di controllo il relais elettronico (curva inferiore) od escludendolo (curva superiore).

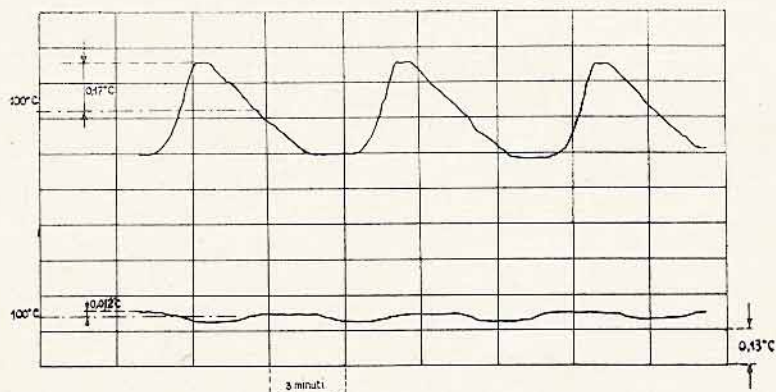


Fig. 3 - Esempio di termoregolazione a 100°: registrazione delle variazioni di temperatura effettuate includendo nel circuito di controllo il relais elettronico (curva inferiore) od escludendolo (curva superiore).

che da noi sono stati ottenuti, giustifica a nostro avviso la sua dettagliata descrizione.

Descrizione del relais elettronico ad intermittenza. - Il lato negativo del ponte raddrizzatore — duplicatore di tensione carica il condensatore C_3 alla tensione esistente ai capi della resistenza R_1 ($30\text{ K}\Omega$). Ciò è reso possibile in quanto il deviatore D in condizioni di riposo è a contatto con il terminale inferiore. La corrente di carica attraversa sia la resistenza R_2 ($1\text{ M}\Omega$) di polarizzazione della valvola $6\text{ A U }6$ al fine di conferire alla griglia della stessa una polarizzazione negativa di inibizione, come pure la resistenza R_3 ($30\text{ M}\Omega$) condizionante il tempo di carica. Prima che ai capi di R_2 la tensione si sia annullata, la lampada al neon T , raggiunta la tensione di innesco scarica il condensatore rovesciando la polarità agli estremi di R_2 . Conseguentemente il pendolo entra in funzione azionando il relais R che porta il deviatore a contatto con il terminale inferiore, e chiude simultaneamente il contatto dell'interruttore I del riscaldatore. Con ciò il ciclo di carica del condensatore si ripete con direzione invertita: avremo per conseguenza che questa volta durante la carica la griglia del pendolo sarà mantenuta positiva e lo spegnimento di esso avverrà ancora per l'intervento di T .

I tempi durante i quali il pendolo agisce sono determinati dai valori globali delle resistenze variabili R_4 ed R_5 . Alle estremità di R_4 sono inseribili i terminali del termometro a contatto T_c per modo che al momento in cui viene raggiunta la temperatura prestabilita il sistema R , viene cortocircuitato ed i periodi di riscaldamento raccordati al valore di tempo condizionato dalla sola R_5 .

I valori dei tempi di riscaldamento riferentesi alle temperature superiore ed inferiore a quella di equilibrio possono essere variati da 1 ad 8 sec. e da 0,1 a 5 sec. rispettivamente.

Per il collaudo di efficienza del predetto relais sono state eseguite registrazioni di temperatura di un forno elettrico a blocco termostatico di alluminio. Quale termometro è stato fatto uso di un termistor funzionante da 4° braccio di un ponte di Wheatstone. La tensione di sbilanciamento del ponte, opportunamente shuntata, era portata direttamente per la registrazione ad un potenziometro scrivente Brown-Honeywell. In fig. 2 e 3 sono riportati due esempi di tali registrazioni riferentesi a temperature di esercizio di 50 e 100 °C rispettivamente, eseguite senza o con l'inserzione del relais, in condizioni di regime termico, ferme tenendo tutte le altre condizioni.

Quale termometro a contatto venne impiegato un termometro tipo Vertex con sviluppo di scala di $2^{\circ}\text{C} / \text{cm}$. Come risulta dalle registrazioni predette, l'inserzione del relais comporta una contrazione nelle oscillazioni di temperatura dell'ordine di 10:1.

Modena, 20 luglio 1955

Istituto di Chimica Fisica dell'Università

BIBLIOGRAFIA

- (1) K. HOSELITZ: J. Sci. Instruments 22, 96 (1945).
- (2) H. S. ROBERTS: « Temperature: its measurements and controll in Science and Industrie », Reinolds Ed. 1947.
 - A. TAYLOR: Electronics, July 154 (1950).
 - F. C. TODD: Electronics, Feb 80 (1949).
 - R. EUBANK: Rev. Sci Instruments 21, 845 (1950).
 - C. M. PROCTOR: Rev. Sci. Instruments 22, 1023 (1951).
 - R. H. MC FEE: Rev. Sci. Instruments 23, 52 (1952).
 - J. M. STURTEVANT: Rev. Sci. Instruments August 1937.
 - C. J. PENTER e D. J. POMPEO: Electronics April 20 (1941); va ricordato ancora l'apparecchio « Termonitor » della E. H. SARGENT: cfr. Scientific App. Methods 6 N. 1 pag. 11 (1954).
- (3) G. E. COATES: J. Sci. Instruments 21, 86 (1946).
 - N. H. ROBERTS: Elec. Engg. 23, 51 (1951).
- (4) R. SCOTT: Elec. Engg. 24, 117 (1952).

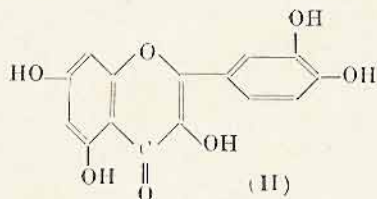
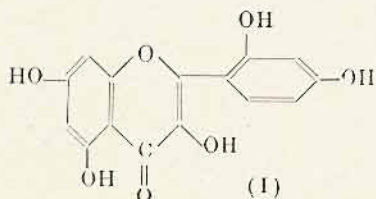
The flavanoid pigments of the pollen of *Acacia Dealbata* (*)

During the course of a study on the pollen of *Acacia dealbata* (var. *Le Gaulois*) (1, 2), the Authors, besides the flavanonic pigment naringenin, have isolated two glycosides and precisely the 5-monoglucoside (m. p. 226-227°) and the 5-diglucoside (m. p. 149-150°) of the naringenin.

In the development of this research we have shown that in the acetylation of naringenin it is possible to obtain the tetracetyl derivative of the chalcone and the triacetyl derivative of the flavanone: of this last compound we have found four crystalline forms possessing remarkably different melting points, and we have established the conditions for the formation and transformation of these acetyl derivatives.

We have also remarked that the triacetylnaringenin presents a polymorphism, and this fact explains the notable differences found in the past by some Authors in the melting points of the above mentioned compounds (3).

Making use of the paper chromatography technichs and of the chromatographic columns of ashless powdered cellulose, the Authors have succeeded in isolating four flavonic pigments among which the pigments morin (I) and quercetin (II);



(*) Summary of the communication held at the Swiss Federal Institute of Technology, Lecture theatre G, on July 25, 1955. Chairman Prof. P.E. Verdake, Delft. XIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry (Covering Organic Chemistry) Zurich, July 21 to 27, 1955.

have been certainly identified through the analysis of the pure substances and acetyl- and methyl derivatives.

A comparison with authentic samples of these substances gave practically identical absorption spectra, had the same peculiar habits of crystallising, yielded the same colour tests and reactions and gave mixed melting points without depression. Also the paper chromatography confirmed the identity of the products (4).

Moreover it has been isolated, though in a small quantity, a flavonol (m. p. 335-340°) of which we are trying to establish the identity. Such a substance, and also its glycoside (m. p. 269-270°), are probably yet unknown in the literature. We are now trying to identify them.

From the glycoside mixtures we have also surely isolated the rutin (m. p. 190°), 3-rutinoside of quercetin.

Istituto di Chimica Farmaceutica della Università di Modena.

REFERENCES

- 1) TAPPI G. « Atti Acc. Sci. », Torino 84, 97 1949-50.
- 2) SPADA A. « Atti Soc. Nat. e Matem. », Modena, LXXXII, 77-83, 1953.
- 3) TAPPI G., SPADA A., CAMERONI R. « Gazz. Chim. Ital. », 85, 703-13, 1955.
- 4) SPADA A., CAMERONI R. « Gazz. Chim. Ital. », In the press, 1955.

Colouring matters of *Morus alba* (*)

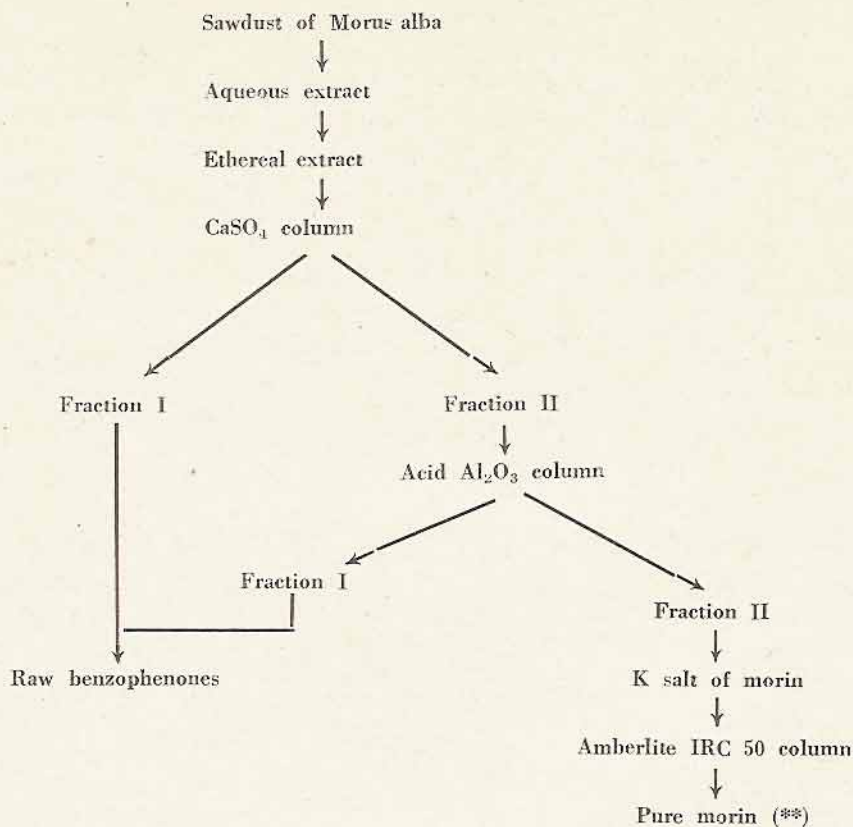
Recent application of rutin in experimental therapy of Roentgen-ray irradiation damage in animals (1) has resulted in a renewed interest in the « vitamin P-like » compounds.

Reker and Field (2) experimenting on the dogs with rutin, hesperidin, homoeriodictyol and morin, show that specially morin, displays a protective influence reducing to zero the mortality of the subjects irradiated with doses of 300 R.

A large number of « vitamin P-like » compounds of varying chemical structure can be obtained from readily available natural sources. For instance, morin has been extracted with hot water from the wood of various plants and isolated by treatment with concentrated hydrochloric acid or with lead acetate. These methods though require a long time to isolate and purify the product; furthermore the lead acetate method requires an additional treatment to remove the added lead (3).

Having at our disposal a great number of *Morus alba*, a plant that the qualitative research had proved to contain a flavonic pigment we have tried to realise a method for its extraction in the purest possible form. After several attempts with the classic methods and the modern absorption technichs, we have isolated, using some columns of precipitate calcium sulfate, besides the pigment morin, two substances of phenolic nature, which have been furthermore purified by acid-allumine chromatography. The process of extraction of morin may be indicated as follows:

(*) Summary of the communication held at the Swiss Federal Institute of Technology, Lecture theatre G, on July 25, 1955, Chairman Prof. P. E. Verdake, Delft, XIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry (Covering Organic Chemistry) Zurich, July 21 to 27, 1955.



After crystallisation from alcohol-water and standing for a night in a refrigerator the product separated in yellow-needles m. p. 290° . A few crystals gave a dark yellow orange solution when dissolved in concentrated sulfuric acid; substitution of concentrated hydrochloric acid for sulfuric acid gave a deep lemon yellow solution. The compound dissolved in sodium hydroxide gave a deep orange solution; with alcoholic ferric chloride solution an olive-green colour.

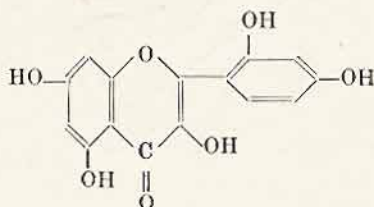
A positive reduction with magnesium and hydrochloric acid, as characterised by a wine red color, was obtained.

About 10 mg. were subjected to reduction with sodium amalgam in ethyl alcohol: after acidulation with concentrated hydrochloric acid, the solution became reddish orange in color and when diluted with water a pale red color precipitate formed very slowly.

(**) See also A. Spada, R. Cameroni, « Gazz. Chim. Ital. », In the press 1955.

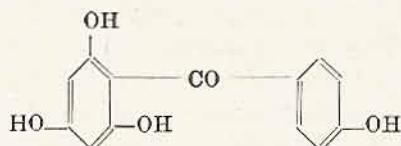
A positive Wilson's boric acid test was obtained.

A comparison with an authentic sample of morin gave practically identical absorption spectra, had the same peculiar habits of crystallizing, yielded the same color tests and reactions and gave mixed melting points without depression. Also the paper-chromatography and the analyses confirmed the identity with the morin:



From the crude products of elution of the columns of CaSO_4 and Al_2O_3 (fractions I of the scheme) we have also isolated two substances of phenolic nature. The first of these substances crystallises in pale brown prisms (with 2 H_2O) melting at 210° in a red mass. It is readily soluble in hot water, in ether, and methyl and ethyl alcohol.

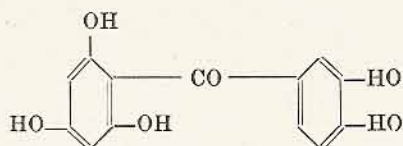
A few crystals dissolved in alkali gave a yellow solution, in concentrated sulfuric acid a yellow-orange colour. A ferric chlorid alcoholic solution gave a deep brown colour: a positive reduction took place with zinc dust and diluted sulfuric acid giving a fugacious orange colour. The alkaline fission gave p-oxybenzoic acid and phloroglucinol. These reactions and the elementary analysis indicate this product as the 2,4,6,4'-tetrahydroxybenzophenone:



Also the monodimensional chromatography and the absorption bands in ultraviolet lights have brought a positive help in its identification.

The second substance isolated from the crude products of elution

of the columns of CaSO_4 and Al_2O_3 is the maclurin (2,4,6,3',4'-pentahydroxybenzophenone):



that Haley and Bassin (4) found, but in larger quantities, in the *Chlorofora tinctoria*.

Istituto di Chimica Farmaceutica della Università di Modena

REFERENCES

- 1) GRIFFITH J. Q., ANTHONY E., « Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. », 64, 332, 1947.
- 2) REKERS P. R. and FIELD J. B., « Science », 107, 16, 1948.
- 3) MAYER F. and COOK A. H., *The Chemistry of Natural Coloring Matters*, « Reinhold publ. », New York, 1943.
- 4) HALEY T. J. and BASSIN M., « Journ. Am. Pharm. Assoc. », XL, 111, 1951.

Inibizione spettroscopica anomala

1 - Scintilla fra elettrodi di sali fusi incandescenti

Già dal 1946 il Prof. Pierucci ed uno di noi due avevano osservato una nettissima inibizione spettroscopica anomala nelle scintille in oggetto.

Il dispositivo è così costituito: due supporti di metallo, mediante morsetti, sostengono due carboni nei quali sono infissi, a mo' di cappuccio, due tubetti di quarzo; due becchi Bunsen, alimentati da gas compresso, investono con la loro fiamma i due tubetti di quarzo, preventivamente riempiti, per es. di NaCl, che abbastanza rapidamente fonde e diviene incandescente.

I carboni sono collegati, mediante un circuito di induttanza e resistenza trascurabili, con uno spinterometro inserito in parallelo con un condensatore.

Ad una tensione di circa 100000 volts, le scintille si innescano tra questi elettrodi liquidi e incandescenti, lontano tra di loro di circa 10 cm., traversando le due fiamme; si tratta di scintille violente e rumorosissime, che raggiungono talvolta, a causa del cammino tortuoso, la lunghezza di 20 cm.

L'esame spettroscopico rivela questo fatto a prima vista strano: lo spettro del sodio (almeno lo spettro dell'atomo non ionizzato) non compare affatto, o tutt'al più compare debolissima la D. La cosa è sorprendente se si pensa che questo elemento costituisce la massima parte della sostanza presente. Compaiono invece intense le righe d'aria.

Siamo di fronte ad un fenomeno di *inibizione spettroscopica anomala* (1); il sodio (potenziale di ionizzazione 5, 12) risulta completamente inibito, mentre compaiono le righe dell'idrogeno (pot. ion.

(1) M. PIERUCCI e P. CREMASCHI, *Atti della Società dei Naturalisti e Matematici* - Modena LXXVI, 86, 1945.

13, 54), dell'azoto (pot. ion. 14, 18) e dell'ossigeno (pot. ion. 13, 56).

Si potrebbe pensare che i vapori metallici non giungano nella scintilla. A parte però il fatto che le fiamme rivelano allo spettrografo molto intensa la D e quindi non c'è ragione di ritenere che la scintilla scocchi in una zona priva di vapori di sodio, ulteriori ricerche hanno rivelato assolutamente infondato questo sospetto. Infatti la D compare se nei tubetti di quarzo viene fusa una miscela di NaCl e KCl, ed appare ancora più intensa se viene fuso soltanto KCl (pot. ion. 4, 32) e quindi il sodio è presente soltanto come impurezza.

Questo fatto ci pone inoltre innanzi ad un nuovo fenomeno di emissione *sensibilizzata anomala*; per il quale un elemento a basso potenziale di ionizzazione (K) sensibilizza un elemento a potenziale di ionizzazione più alto (Na).

Per approfondire lo studio di queste particolari sorgenti spettroscopiche abbiamo opportunamente modificato il dispositivo sperimentale, in modo da studiare il comportamento della scintilla nel tempo.

Abbiamo sostituito i tubetti di quarzo con delle capsule di porcellana (diametro mm. 65) le quali contengono una massa molto maggiore di sale, che, una volta spente le fiamme, impiega un tempo abbastanza lungo a raffreddarsi.

Le capsule distano tra loro di circa 3 cm.; in esse pescano due elettrodi metallici collegati al condensatore. Le fiamme dei becchi Bunsen investono inferiormente le due capsule.

Quando il sale è incandescente si fa scoccare la scintilla e si spengono contemporaneamente le fiamme. Le scintille, che hanno l'aspetto di fig. 1, si innescano nettamente tra le superfici dei sali fusi, e man mano che questi si raffreddano, diventano più luminose e più rade finchè, dopo un tempo che varia a seconda dei casi, ma che non supera i due minuti, si arrestano. L'eccitazione elettrica va quindi aumentando con il raffreddamento degli elettrodi.

L'analisi spettroscopica viene iniziata nel momento in cui si spegne la fiamma e viene proseguita, spostando ad intervalli regolari di tempo la lastra sullo chassis dello spettrografo, fino a chè, raffreddatisi gli elettrodi, la scintilla non scocca più.

Abbiamo operato con cloruri e solfati di Na, Li e K ed i risultati confermano quelli precedenti.

Infatti, mentre inizialmente, cioè ad elettrodi incandescenti, con le capsule piene di NaCl, lo spettro del sodio non compare affatto, con l'andare del tempo (cioè mentre gli elettrodi si raffreddano) com-

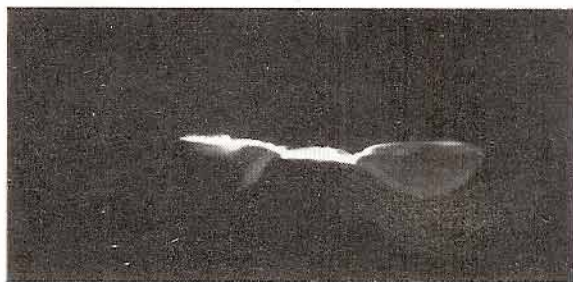
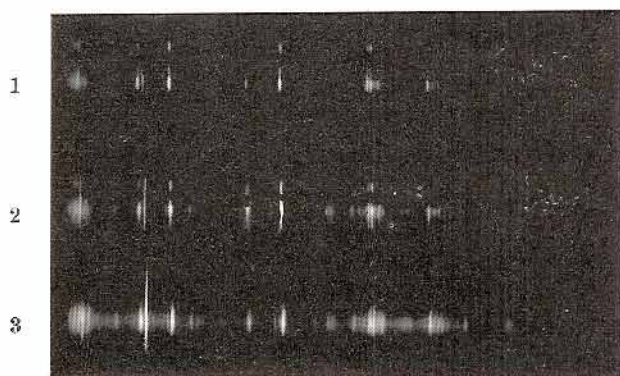
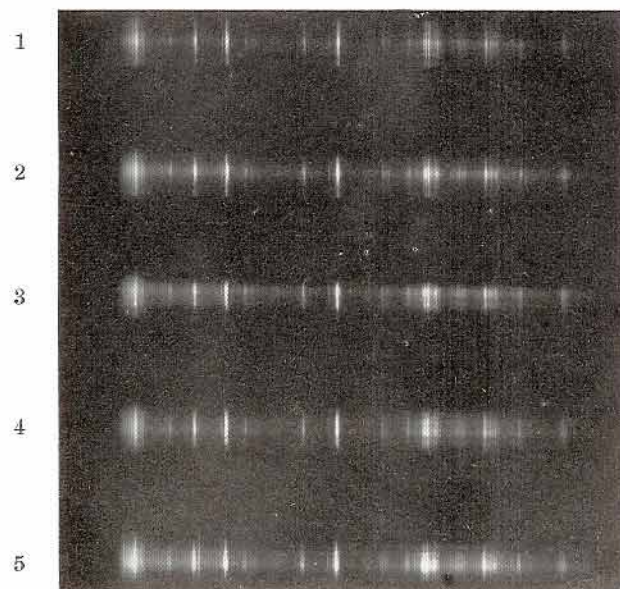


Fig 1



D

Fig 2



D

Fig. 3

pare la D, la cui intensità cresce fino a soverchiare l'intensità delle righe d'aria (fig. 2 e 3).

Analoghi risultati si sono ottenuti con solfato di sodio.

Fondendo nelle capsule KCl con tracce di NaCl, inizialmente, cioè ad elettrodi incandescenti, compare la D, sia pure molto debole; essa va gradatamente diminuendo di intensità fino a scomparire dopo 40". Si ha ragione di ritenere di essere in presenza del fenomeno della *emissione sensibilizzata anomala* (2) (3).

Si sono effettuate esperienze con cloruro e solfato di Litio (pot. ion. 5, 37) ottenendo risultati perfettamente analoghi; cioè con le capsule piene di sale di Litio la riga di risonanza (6707 Å) compare dopo un minuto dall'inizio della scintilla, mentre inizialmente (ad elettrodi incandescenti) è inibita.

I fenomeni sono quindi sostanzialmente gli stessi osservati da Pierucci e Cremaschi (nota citata). In quel caso si tratta di un arco speciale, a grande base negativa, la quale produce una notevole immissione di elettroni nell'arco, per cui la eccitazione tende ad essere prevalentemente elettrica; si tratta cioè di un arco le cui condizioni tendono a diventare quelle di una scintilla.

Nel nostro caso abbiamo invece una scintilla che, ad elettrodi incandescenti, tende ad assumere le condizioni di eccitazione di un arco.

Non appare quindi strano che le due sorgenti presentino spettri dello stesso tipo.

Quello che, a prima vista, può destare sorpresa, è che trattandosi di sorgenti ad eccitazione elettrica non molto alta, si abbia invece uno spettro di altissima eccitazione; infatti mentre, ad elettrodi incandescenti, le condizioni si avvicinano a quelle di un arco, lo spettro è fortemente di scintilla.

Il fatto può forse spiegarsi ricorrendo alla presenza dei termoelettroni, emessi dagli elettrodi incandescenti, i quali, convogliati dal campo, entrano in collisione con gli atomi dei vapori metallici, producendo la totale ionizzazione degli atomi dell'elemento a più basso potenziale di ionizzazione, che, pertanto, si trovano nella impossibilità di emettere lo spettro atomico.

Con lo stesso meccanismo è pensabile il fenomeno della emissione

(2) M. PIERUCCI, *Atti della Società dei Naturalisti e Mat.*, LXXIX, XIV, 1948.

(3) M. PIERUCCI, *Supplemento al nuovo Cimento* n. 1, 97, 1951.

sensibilizzata. Infatti se è presente una gran quantità di un altro elemento a potenziale di ionizzazione ancora più basso (K), è questo che si trova nelle condizioni di ionizzazione totale; mentre gli atomi relativamente pochi dell'altro elemento (Na) si trovano in condizioni più favorevoli per emettere i loro spettri atomici.

RIASSUNTO

Si studia nel tempo il comportamento spettroscopico delle scintille fra elettrodi di sali fusi incandescenti, mentre questi vanno lentamente raffreddando. Dapprima non compaiono le righe (almeno dell'atomo neutro) dell'elemento a più basso potenziale di ionizzazione, mentre con l'andare del tempo tali righe compaiono e si fanno più intense.

Viene rivelato inoltre un fenomeno di sensibilizzazione anomala.

Istituto di Fisica dell'Università di Modena

Comunicata nella seduta del 14 dicembre 1955

Inibizione spettroscopica anomala

2 - Scintilla fra elettrodi di metalli fusi incandescenti

Con lo stesso dispositivo usato per lo studio spettroscopico delle scintille fra elettrodi di sali fusi (1), abbiamo eseguito l'analisi spettrografica di scintille fra elettrodi di metalli fusi incandescenti.

Abbiamo preso in considerazione metalli a basso punto di fusione e precisamente Pb, Sn, Al e Zn. (Potenziali di ionizzazione rispettivamente: 7,38 - 7,30 - 5,96 - 9,35).

L'aspetto della scintilla, come già osservato per i sali, cambia di aspetto man mano che i metalli si raffreddano. Quando gli elettrodi sono incandescenti esse sono molto frequenti, poco rumorose e poco luminose; mentre il metallo si raffredda diventano sempre più rade, più rumorose e più luminose, fino ad assumere l'aspetto delle comuni scintille fra elettrodi metallici (senza induttanza).

Data la rapidità con cui avviene il raffreddamento, non è possibile eseguire molte spettrografie successive, come nel caso dei sali; si sono effettuate pertanto, su ogni lastra, cinque pose con il seguente criterio: la prima e la quinta ad elettrodi incandescenti, la terza in fase di raffreddamento, la seconda e la quarta ad elettrodi freddi.

I risultati ottenuti sono dello stesso tipo per tutti e quattro i metalli.

Elettrodi di Alluminio. Ad elettrodi incandescenti compare lo spettro d'aria; ad elettrodi freddi appaiono la coppia di risonanza $2s-2p$ dell'Al e le bande dell'ossido di Al (visibili entrambi solo nella negativa). In fase di raffreddamento lo spettro è simile a quello ottenuto con elettrodi incandescenti.

Elettrodi di Zinco. Con gli elettrodi incandescenti compare solo lo spettro d'aria; ad elettrodi freddi si vede intensa la tripletta dello

(1) C. BONACINI e R. PERILLI-FEDELI, *Atti Società Naturalisti e Matematici*, LXXXV-LXXXVI, 82, 1954-55.

Zn ed alcune righe accessorie. In fase di raffreddamento le righe dello Zn sono più deboli.

Elettrodi di Piombo e di Stagno. I risultati sono sostanzialmente gli stessi. Si nota però in fase di raffreddamento e, in modo più evidente, ad elettrodi freddi, la comparsa anche di alcune righe dell'atomo ionizzato una volta.

Abbiamo poi studiato lo spettro che si ottiene ponendo nelle due capsule due metalli mescolati in parti uguali, ripetendo le esperienze con tutte le possibili coppie dei metalli sopracitati.

Si è notato che ad elettrodi incandescenti le righe di entrambi gli elementi son inibite, mentre ad elettrodi freddi compaiono le righe di ambedue. Solo nel caso della coppia di metalli Al-Zn, in cui è notevole la differenza dei potenziali di ionizzazione (rispettivamente 5,96 e 9,35), le righe dello Zn compaiono anche ad elettrodi incandescenti, mentre la coppia dell'Al compare solo a freddo.

Siamo cioè di fronte ad un fenomeno di emissione sensibilizzata anomala (2) (3), per cui lo Zn, a potenziali di ionizzazione più elevato, viene sensibilizzato dalla presenza dell'Al.

Si può quindi concludere che queste esperienze confermano i risultati ottenuti con le scintille fra elettrodi di sali fusi incandescenti, avvalorando l'esistenza di un fenomeno di inibizione anomala in queste particolari sorgenti.

La comparsa, ad elettrodi in raffreddamento, di alcune righe dell'atomo ionizzato (Sn e Pb), fa pensare che con elettrodi incandescenti si abbiano soltanto atomi ionizzati più volte. Ci proponiamo di mettere meglio in chiaro la cosa con ulteriori esperienze.

RIASSUNTO

Si studiano le scintille fra elettrodi di metalli fusi incandescenti, con il metodo già usato nelle scintille fra elettrodi di sali fusi. Anche in questo caso si notano fenomeni di « inibizione spettroscopia anomala » e di « emissione sensibilizzata anomala ».

Istituto di Fisica dell'Università di Modena

Comunicata nella seduta del 14 dicembre 1955

(2) M. PIERUCCI, *Atti della Società dei Naturalisti e Matematici* - Modena, LXXIX, XIV, 1948.

(3) M. PIERUCCI, *Supplemento al Nuovo Cimento*, N. 1, 97, 1951.

Secondo contributo alla conoscenza della fauna cavernicola della Val Sesia (Vercelli)

Continuando le ricerche in Val Sesia ho preso in esame la Grotta di Locarno (1), segnalatami da Padre Dott. Mazzucco di Varallo, al quale porgo i più vivi ringraziamenti, sia per la segnalazione della cavità, che per il contributo prestato per il forzamento del foro d'ingresso che detriti di frana avevano completamente ostruito.

La fauna rinvenuta in questa grotta non si è dimostrata ricca di forme: ciò può essere dovuto allo scarso grado di umidità il quale ha ostacolato l'insediamento e la sopravvivenza di determinate specie.

DESCRIZIONE DELLA GROTTA (2)

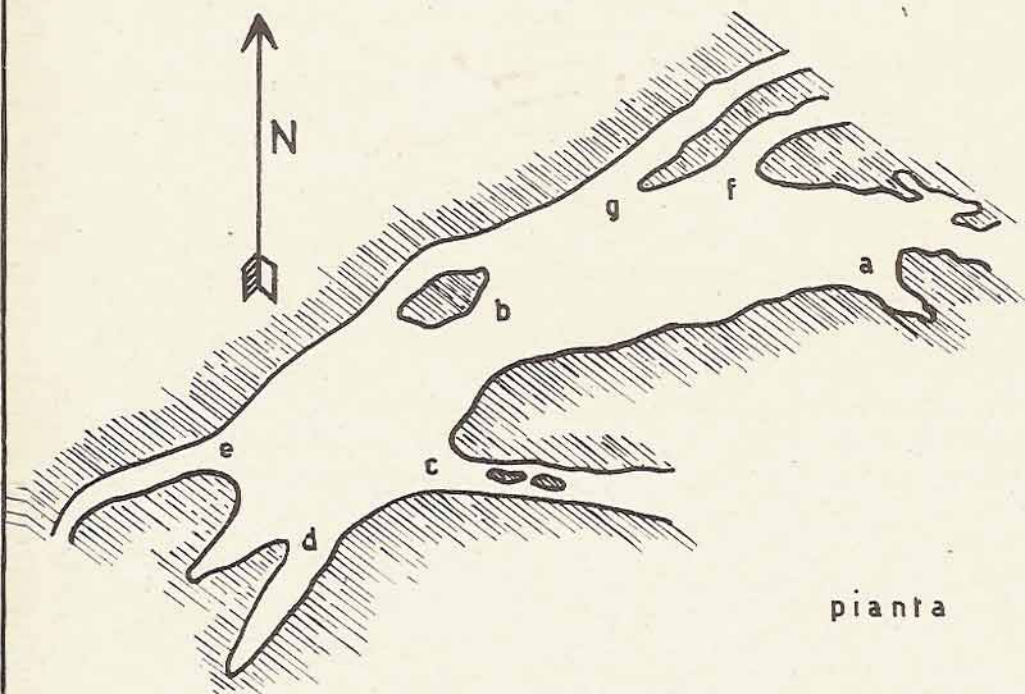
Questa cavità, denominata « Grotta di Locarno », dista pochi chilometri da Varallo. E' situata sulla destra della strada che da Locarno va a Dozzio, poche centinaia di metri dopo il ponte. La località dove si apre l'ingresso è detta « Piana », da un bosco di castagni pianeggianti (terrazzo del Fiume Sesia). Si apre su un ripido costone roccioso, formato da calcefiro e ricoperto da un bosco di castagni. L'ingresso è assai basso e stretto, subtriangolare, il quale dà adito ad un cunicolo pure stretto e basso di una lunghezza di m. 5. Subito dopo l'entrata vi è un diverticolo a fondo cieco (a). Dopo questo primo cunicolo d'ingresso si entra in una sala lunga m. 16,50, larga m. 3,50, divisa in due, quasi nel mezzo, da un diaframma di massi accatastati che diminuisce la sezione in quel punto (b). La volta è a sesto acuto, alta m. 2 circa; le pareti sono lisce, levigate, senza tracce di concre-

(1) D. R. RAVELLI: *Valsesia e Monte Rosa*. « C.A.I., Sez. di Varallo », 1928.

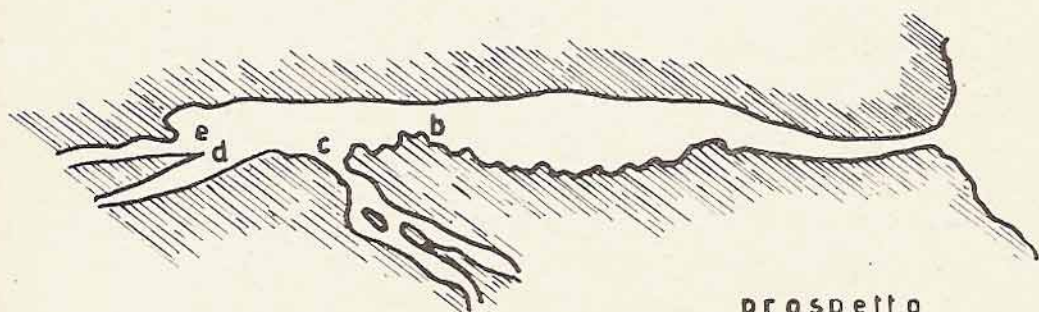
(2) Rilevatori: M. Bertolani, C. Moscardini, V. Bertolani.

Grotta di Locarno

scala 1:200



pianta



prospetto

zioni. Il pavimento è formato da massi caoticamente accatastati. Molti cunicoli partono dalla sala principale: sulla sinistra, a m. 17 dall'ingresso, vi è un'apertura semicircolare che dà adito a un cunicolo in discesa (c), nel quale, dopo 3 m., si aprono nel pavimento due fori a marmitta che immettono in un cunicolo sottostante; questo discende fino a un pozzetto che congiunge la parte superiore della grotta con un livello inferiore. A 1 m. dal fondo un altro cunicolo con direzione S.O. termina dopo m. 3 (d). Sulla destra del fondo parte un nuovo cunicolo, quasi sull'asse della cavità, che prosegue per m. 4,50, poi volta e diviene intransitabile (e). Sempre sulla destra, ma a 6 m. dall'ingresso vi sono altri due cunicoletti, transitabili per alcuni metri, in direzione dell'entrata e quasi paralleli alla grotta (f-g).

DATI TERMOMETRICI

5 settembre 1954, ore 9,15:

Temperatura esterna 18° 9C.

» ingresso 13° 2

» interno 11° 8

ELENCO DELLE SPECIE

ANNELIDA

OLIGOCHAETA

Bucholzia appediculata Buch. (det. I. Sciacchitano)

Oltre che del Modenese, nota delle cavità del Genovesato e del Savonese. Eutroglofilo.

Fridericia bulbosa Rosa (det. I. Sciacchitano)

Specie nota delle cavità del Savonese, della Liguria occidentale, della Toscana, del Trentino e dell'Emilia. Eutroglofilo.

CRUSTACEA

ISOPODA - ONISCOIDEA

Trichoniscus (Titanenthes) feneriensis Parona (det. A. Arcangeli)

Assai comune in tutte le cavità dell'Alta Valsesia. Troglobio.

ARACHNIDA

ACARI

Eugamasus magnus Kramer (det. G. Lombardini)

Si rinviene comunemente nell'Italia settentrionale. Citato pure dei Bassi Pirenei. Eutroglofilo.

COLLEMBOLA

Heteromurus nitidus Templ. (det. H. Gisin)

Specie assai diffusa nelle caverne di tutta Europa. Eutroglofilo.

COLEOPTERA

CARABIDAE

Sphodrospis Ghillianii ssp. *Caprai* Binaghi (det. Moscardini)

Forma assai diffusa in tutte le cavità dell'alta Valsesia. Veramente rimarchevole il numero di esemplari rinvenuti in questa cavità. Segnalo pure il rinvenimento di questa forma sotto i sassi nelle vicinanze di Col d'Olen (Monte Rosa). Eutroglofilo.

DIPTERA

MUSCIDAE ACALYPTERIDAE

Neuroctena anilis Meig. (det. A. Giordani-Soika).

Unico esemplare al fondo della caverna.

MOLLUSCA

Helicodonta obvoluta Müll. (det. C. Alzona)

Abita tutta l'Italia. Citata per le cavità del Vercellese e dei Bassi Pirenei. Troglosseno.

RIASSUNTO

L'autore espone i risultati di ricerche faunistiche condotte nella grotta di Locarno (Varallo Sesia-Piemonte). Inoltre descrive la morfologia della cavità.

RESUMÉ

L'Auteur expose dans ce travail les résultats de ses recherches sur la faune de la grotte de Locarno (Varallo Sesia-Piémont). Il donne en outre les renseignements sur la morphologie de la cavité.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser spricht über die Fauna einer Grotte in der Nähe von Locarno (Varallo Sesia-Piemont). In der Gelegenheit berschreibet er die Formenlehre der Höhle.

NOTA — Porgo i più sentiti ringraziamenti agli esimi specialisti Prof. A. Arcangeli, Prof. H. Gisin, Prof. G. Lombardini, Dott. C. Alzona, Prof. I. Sciacchitano, Prof. A. Giordani-Soika, che hanno determinato la maggior parte delle forme sopra elencate.

OPERE CONSULTATE

- ARCANGELI A.: Il Genere *Alpioniscus* Racov. (Triconiseidi, Isopodi terrestri) Boll. Musei di Zool. e Anat. comp. R. Univer. Torino, vol. XLVIII, 1940.
- BINAGHI G.: Lo *Sphodrospis Chillianii* Schaum., le sue razze e la sua diffusione nelle Alpi Occidentali. Mem. Soc. Ent. Italiana, vol. XVIII, fasc. II, Genova 1939.
- CONCI C.: Contributo alla conoscenza della speleofauna della Venezia Tridentina. Mem. Soc. Ent. Italiana, vol. XXX, Genova, 1951.
- FOCARILE A.: Contributo alla conoscenza faunistica delle cavità della Lombardia occidentale. Rass. Spel. Italiana, anno II, fasc. 1-2, 1950.
- FRANCISCOLO M. E.: Fauna cavernicola del Savonese. Ann. Mus. Civ. St. Nat. « G. Doria », vol. LXVII, 1955, Genova.
- JEANNEL R.: Faune Cavernicole de la France. 1926, Parigi.
- LANZA B.: Speleofauna Toscana. Attual. Zool. Suppl. Arch. Zool. Italiano, vol. VI, 1942-49.
- MOSCARDINI C.: Primo contributo alla conoscenza della fauna della Val Sabbiola (Vercelli). Soc. Nat. e Mat. di Modena. Serie VI, vol. LXXXV-LXXXVI, 1954-55.
- PARONA C.: Di due crostacei cavernicoli (*Niphargus puteans* Koch e *Titanete fenensis* ssp. n.) delle grotte di M. Fenera (Valsesia). Atti Soc. It. Sc. Nat. e del Mus. Civ. St. Nat., vol. XXIII, 1880, Milano.
- ROSA D.: Lista di Oligocheti del Modenese. Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena, Serie V, vol. LI, 1920-21, Modena.
- SANFILIPPO N.: Le grotte della provincia di Genova e loro fauna. C. A. I., Mem. del Com. Scientif. Centr., N. 2, 1950, Genova.
- SCIACCHITANO I.: Sulla distribuzione geografica degli Oligocheti in Italia. Arch. Zool. Italiano, vol. XX, 1934, Torino.
- SÉGUY E.: Diptères (Brachycères). Faune de France, vol. n. 28, 1934, Parigi.

Ricerche cinetiche di solvolisi di alogenoderivati (effetto dell'acqua sull'acetolisi del cloruro di benzile^(*))

La presente nota unitamente a due precedenti lavori dedicati il primo alla determinazione delle costanti di equilibrio di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico, ed il secondo alla determinazione delle costanti di velocità dello stesso processo (1) (2), fa parte di una serie di ricerche intese a portare un contributo sulla conoscenza del meccanismo di solvolisi relativo ai composti cloruro di benzile, cloruro di benzidride e cloruro di trifenilmetile. Sulla scorta del criterio già adottato in occasione di analoghe ricerche, noi abbiamo ritenuto che utili indicazioni potessero derivare attraverso il sistematico effetto esercitato sul decorso cinetico da parte di crescenti aggiunte al solvente acido acetico, di acqua e rispettivamente di acetato sodico. La presente nota viene per l'appunto ad integrare quanto è stato già in altra sede brevemente segnalato (3) nei confronti della influenza esercitata sul decorso cinetico di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico alle temperature di 80° 110° e 120°C da parte di crescenti quantità di acqua comprese nell'intervallo da 0,21 a 13,88 mole/litro.

Il materiale sperimentale attualmente disponibile risulta dalle seguenti tabelle. A titolo illustrativo i dati della tabella N. 3 sono riportati in diagramma.

Appare chiaramente riconfermato che al crescere del contenuto in acqua, l'equilibrio mano a mano spostato in favore della solvolisi viene raggiunto con velocità progressivamente crescenti e tale fondamentale circostanza differenzia il sistema studiato dal corrispondente sistema cloruro di butile terziario in acido formico (4). E' lecito in sede di ipotesi ritenere almeno sulla base di questi dati sperimentali che l'acqua piuttosto che intervenire come termine indipendente suscet-

(*) Estensione della comunicazione: Effetto dell'acqua nella acetolisi del cloruro di benzile.

TABELLA 1

Cinetica di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico/acqua
alla temperatura di 80°,25° C

H ₂ O mole/litro tempo in ore	13,88	6,94	3,47	1,73	0,86	0,43
1	7,43	3,10	3,42	1,03	0,20	—
5	30,24	10,46	3,53	2,13	1,14	1,00
15	4,95	25,16	11,14	4,94	—	1,41
25	82,16	38,17	16,17	7,89	4,09 (24 ore)	3,28
40	94,50	57,90	23,40	12,13	7,48 (47 ore)	4,37 (41 ore)

TABELLA 2

Cinetica di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico/acqua
alla temperatura di 110° C

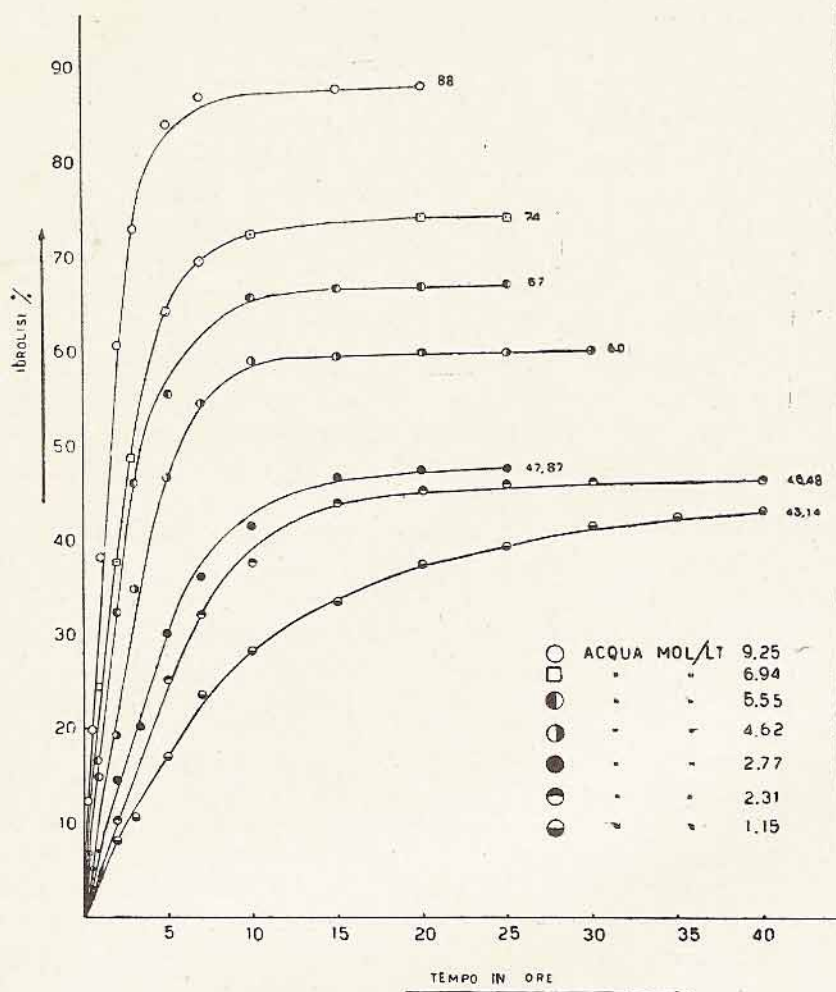
H ₂ O mole/litro tempo in ore	9,25	6,94	5,55	4,62	3,47	2,77	2,31	0,86	0,43	0,21
1	22,53	14,25	11,82	7,99	6,49	4,72	4,54	1,97	—	—
5	69,27	49,00	38,72	28,45	21,37	18,25	14,67	7,64	7,97	5,55
10	82,96	67,37	58,36	50,88	34,79	30,76	26,22	—	12,03	8,43 (9 ore)
15	87,87	76,16	65,33	56,93	43,29	39,03	34,66	19,07	17,72	13,26
20	89,33	78,82	69,34	59,39	52,62	42,76	38,01	23,36	21,22	16,51
30	90,34	—	70,13 (35 ore)	62,09	—	46,05	42,47	—	—	—

TABELLA 3

Cinetica di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico/acqua
alla temperatura di 120° C

H ₂ O mole/litro tempo in ore	9,25	6,94	5,55	4,63	2,77	2,31	1,15
$\frac{1}{3}$	12,10	—	6,54	5,39	3,14	2,06	—
$\frac{1}{2}$	19,96	13,58	7,68	8,47	4,95	6,31	4,15
1	38,25	24,21	16,54	14,97	7,80	6,61	5,46
2	60,89	37,90	32,44	19,41	14,61	10,20	8,08
3	73,14	48,27	46,15	35,01	15,70	20,14	10,79
5	84,03	64,09	55,71	46,92	30,21	25,22	17,09
7	87,12	69,76	62,41	54,57	36,17	32,11	23,87
15	87,63	—	67,65	59,77	46,86	—	33,60
20	88	72,10	66,90	59,90	47,56	45,37	37,61
25						46,14	39,44
30						46,25	41,66
40						46,48	43,14

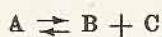
La concentrazione del cloruro di benzile era sempre $6 \cdot 10^{-2}$ mole/litro. In colonna figurano i dati % di solvolisi.



Cinetica di solvolisi del BzCl in acido acetico/acqua alla $t^\circ = 120^\circ \text{C}$.

tibile di un meccanismo diretto sul cloruro di benzile, eserciti il ruolo di alterare il solvente come tale, nel senso che aumentandone la costante dielettrica favorisca il processo di ionizzazione del composto esaltandone con ciò la possibilità di realizzare il primo dei due stadi secondo i quali il processo monomolecolare si attua.

L'equazione caratteristica dello schema monomolecolare reversibile:



si può scrivere:

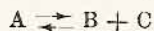
$$k_1 = \frac{2,303}{t} \cdot x_e \cdot \log \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)}$$

dove a = concentrazione iniziale del cloruro di benzile

x = concentrazione di cloro titolato al tempo t

x_e = concentrazione di cloro all'equilibrio

Che il meccanismo inizialmente a carattere intermedio tra SN_1 ed SN_2 , al crescere del contenuto in acqua si porti decisamente allo schema SN_1 , appare plausibile dall'esame dell'andamento dei valori delle costanti di velocità calcolate postulando il primo ordine per il processo in esame. Risulta infatti che alle più basse percentuali di acqua le costanti di velocità progressivamente calcolate lungo il decorso solvolitico presentano un andamento unidirezionale. Tale variazione va mano a mano attenuandosi fino a praticamente annullarsi per contenuti in acqua dell'ordine di 13,88 mole/litro. Questo criterio di giudizio appare altresì confortato dai corrispondenti risultati ottenuti in presenza di crescenti quantità di acetato sodico. In tal caso si realizzano effetti qualitativamente analoghi a quelli esercitati dall'acqua nel mentre appare ancora soddisfacentemente verificato lo schema cinetico di primo ordine:



quasi che anche l'acetato piuttosto che reattivo direttamente agente si comportasse come mezzo atto soprattutto ad aumentare la forza ionica e quindi la costante dielettrica del mezzo. A titolo esemplificativo vengono riportate le tabelle relative a due esperienze eseguite in presenza di acetato sodico.

TABELLA 4

Cinetica di solvolisi del BzCl in HAc in presenza di sodio acetato
alla temperatura di 120° C

$5,8105 \cdot 10^{-2}$ = concentrazione iniziale BzCl

$1,5617 \cdot 10^{-2}$ = concentrazione iniziale di acetato sodico

$3,017 \cdot 10^{-2}$ = concentrazione di cloro all'equilibrio

N.	t in ore	[Cl-] · 10 ² mole/litro	solvolisi %	k ₁ · 10 ⁶
1	1/2	0,0241	0,41	2,3013
2	1	0,0747	1,28	3,5868
3	2	0,2094	3,60	5,0940
4	3	0,3144	5,41	5,1654
5	5	0,5058	8,70	5,0840
6	10	0,9395	16,16	5,0440
7	15	1,3055	22,46	4,9088
8	20	1,6359	28,15	4,9285
9	25	1,9356	33,31	5,0457
10	30	2,1671	37,29	5,0783
11	35	2,3348	40,18	5,0185
k ₁ valore medio per le determinazioni da 3 a 11 = $5,0408 \cdot 10^{-6}$				

TABELLA 5

Cinetica di solvolisi del BzCl in HAc in presenza di sodio acetato
alla temperatura di 120° C

$5,6384 \cdot 10^{-2}$ = concentrazioni iniziale BzCl

$5,6612 \cdot 10^{-2}$ = concentrazione iniziale di acetato sodico

$5,1584 \cdot 10^{-2}$ = concentrazione di cloro all'equilibrio

N.	t in ore	$[\text{Cl}^-] \cdot 10^2$ mole/litro	solvolisi %	$k_1 \cdot 10^6$
1	$\frac{1}{2}$	0,0826	1,46	8,3036
2	1	0,1628	2,88	8,2557
3	2	0,3169	5,62	8,1469
4	3	0,4661	8,26	8,1098
5	5	0,9097	16,13	8,3272
6	7	1,0583	18,76	8,3819
7	10	1,4744	26,14	8,5604
8	15	2,0330	36,05	8,4422
9	20	2,5255	44,79	8,4401
10	25	2,8387	50,34	8,0018
11	30	3,2367	57,40	8,1941
12	35	3,6675	65,04	8,7771
13	40	3,8527	68,32	7,8778

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. BARBIERI, D. GARILLI, *Equilibrio di solvolisi cloruro di benzile - acido acetico*. Gazzetta Chimica Italiana (in corso di stampa).
- (2) G. BARBIERI, ANNA PIGNEDOLI, *Cinetica di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico*. Gazzetta Chimica Italiana (in corso di stampa).
- (3) L. RICCOBONI, G. BARBIERI, D. GARILLI, ANNA PIGNEDOLI, *Intervento dell'acqua nella cinetica di solvolisi del cloruro di benzile in acido acetico (II)*. La Ricerca Scientifica, 23, 655 (1953).
- (4) L. C. BATEMAN e E. D. HUGHES, *Mechanism of substitution at a saturated C atom*. Part. IX. The role of the solvent in the first order hydrolysis of alkyl halides. J. Chem. Society (London), 1937, 1187.

Miscibilità e ripartizione di acidi carbossilici, alcoli, ammine e chetoni fra acqua e benzene (*)

Sono abbastanza noti i campi, nei quali si esige il recupero di solventi da soluzioni acquose: i metodi più usati si basano sulla estrazione a mezzo di un terzo componente non miscibile con uno dei componenti la soluzione. Grande valore acquistano perciò gli studi di equilibrio liquido-liquido dai quali si traggono utili informazioni per l'applicazione di estrazione di solventi nelle separazioni industriali.

Dal punto di vista termodinamico, tali ricerche vengono ad approfondire sempre più la conoscenza dello stato liquido: infatti le deviazioni che si riscontrano in tali sistemi dal comportamento ideale sono dovute essenzialmente alle interazioni specifiche e di natura diversa dei componenti stessi la soluzione.

Una grande varietà di sistemi ternari è stata studiata, ma la maggioranza degli Autori ha indirizzato la ricerca soltanto ad una temperatura, e fino ad oggi rari sono i lavori che prendano in esame per un singolo sistema varie temperature, per cui, se non limitatamente, si può definire quale sia l'effetto della temperatura sull'equilibrio liquido-liquido. Inoltre, ben pochi sono gli esempi di ricerca sistematica sulla ripartizione e miscibilità di diversi consoluti per la stessa coppia di liquidi parzialmente miscibili. A questo scopo, nel presente lavoro, sono raccolti e discussi i risultati ottenuti dai vari A.A. (Tabelle 1 e 2) riguardanti la miscibilità e la ripartizione di vari consoluti sulla coppia acqua-benzene.

SISTEMA ACQUA-BENZENE-ACIDO ACETICO E ACQUA-BENZENE-ACIDO PROPIONICO.

L'indagine effettuata da diversi A.A. sugli equilibri eterogenei del sistema acqua-benzene-acido acetico per un largo intervallo di tempera-

(*) Estensione della comunicazione *Equilibri eterogenei del sistema Acqua-acido acetico-benzene* tenuta nella Seduta della Società dei Naturalisti e Matematici di Modena il 31 Marzo 1954.

TABELLA 1

Sistemi ternari costituiti da acqua-benzene e da un terzo componente miscibile con entrambi

Sistema	Temperatura ° C	Riferim.
Acqua-benzene-acido acetico	25	(1)
» » » »	25, 35	() (3)
» » » »	30, 40, 50, 60	(4)
» » » »	60, 70, 80, 90, 100, 110, 120	(5)
Acqua-benzene-morfolina	20, 40, 60, 80, 100	(6)
Acqua-benzene-acetone	15, 30, 45	(7)
Acqua-benzene-trimetilammina	25, 70	(8)
Acqua-benzene-piridina	15, 45, 60	(9)
Acqua-benzene-alcool etilico	25, 65	(10)
» » » »	25	(11) (19)
Acqua-benzene-alcool propilico	18	(12)
» » » »	20	(14)
Acqua-benzene-isovalerianato d'etile	25	(11)
Acqua-benzene-alcool butilico terziario	25	(17)
Acqua-benzene-alcool isopropilico	25	(18)
Acqua-benzene-alcool metilico	25	(20)
Acqua-benzene-alcool n-butilico	25	(21)
Acqua-benzene-alcool isobutilico	25	(22)

TABELLA 2

Dati di ripartizione fra acqua e benzene

Consoluti	Temperatura ° C	Riferim.
Acido acetico	25, 35, 45	(15)
» »	60, 80, 100	(5)
Acido propionico	20, 30, 40, 50	(15)
Morfolina	20, 40, 60, 80, 100	(6)
Acido bromobutirrico	25	(16)
Acido isobutirrico	25	(16)
Acido n-butirrico	25	(16)
Fenolo	—	(23)

tura, (1, 2, 3, 4, 5) dà modo di avere una visione abbastanza completa del sistema in oggetto e permette di valutare esaurientemente l'effetto della temperatura sugli equilibri di miscibilità e di ripartizione.

La mutua solubilità di acqua e benzene è favorita, oltre che dalla pura azione diluente dell'acido acetico, dall'idratazione di questi presente nello strato benzenico (24). Inoltre la dissoluzione dell'acido acetico nella fase acquosa, provocando la rottura dei ponti d'idrogeno fa sì che si abbia una maggior penetrazione del benzene nell'acqua depolimerizzata. Naturalmente, col crescere della temperatura, crescendo le solubilità reciproche dei due componenti parzialmente miscibili, si ha una diminuzione della quantità dell'acido acetico necessaria ad ottenere la completa miscibilità.

Di notevole interesse sono gli studi di ripartizione di acido acetico (5, 15) e acido propionico (15) fra acqua e benzene in zone limiti, nelle quali si può considerare la quasi completa immiscibilità del sistema binario. I risultati riportati dagli A.A. mostrano come in benzene, l'acido acetico e l'acido propionico, per concentrazioni fino a 1 mole/litro, esistano nella loro forma dimera.

SISTEMI ACQUA-BENZENE CON MORFOLINA, TRIMETILAMMINA E PIRIDINA.

Nella figura 1 è rappresentata la distribuzione di morfolina, trimetilammina e piridina fra acqua e benzene. le curve per la morfolina si riferiscono alle temperature di 20°, 60° e 100°C, per la piridina a 15°, 45° e 60°C e per la trimetilammina a 25° e 70°C.

Per i sistemi che hanno quali consoluti la piridina e la trimetilammina si nota il così detto fenomeno di solutropia (13), che comporta l'inversione delle linee di coniugazione, vale a dire una diversa distribuzione del consoluti fra le due fasi: l'organica e l'acquosa. Per la piridina l'effetto di solutropia è ben marcato anche ad ogni singola temperatura: ad esempio, prendendo in esame l'isoterma a 15°C, si nota che per concentrazioni di consoluti fino al 30% la piridina si ripartisce maggiormente nella fase benzenica, mentre a concentrazioni superiori la ripartizione è invertita e spostata preferenzialmente verso la fase acquosa. Analoghi sono il comportamento del sistema alle temperature superiori.

Le due isoterme relative al ternario acqua-benzene-trimetilammina sono abbastanza significative: alla temperatura di 25°C la ripartizione è a favore della fase acquosa, a 70°C essa è orientata diversamente e la fase più ricca di consoluti è quella organica.

In generale, la distribuzione tra acqua e benzene dei diversi soluti su indicati, cambia al crescere della temperatura nella direzione indi-

cante che il soluto è diventato relativamente più solubile nella fase organica.

La maggior tendenza mostrata da questi soluti, nel promuovere la

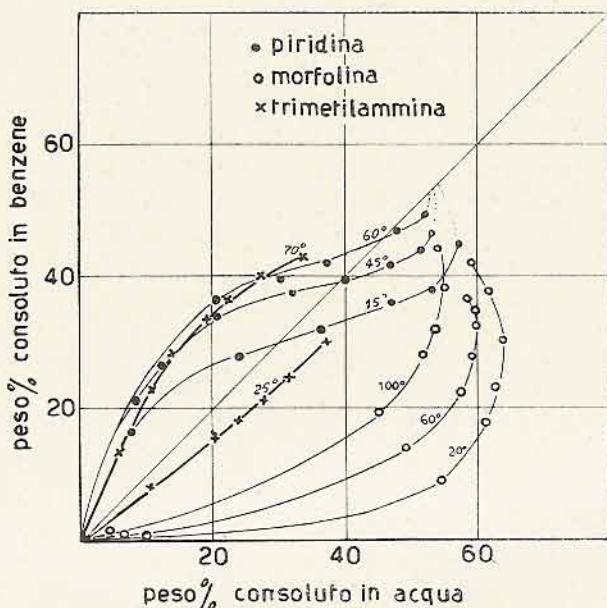


Fig. 1 - Ripartizione di morfolina, trimetilammina e piridina fra acque e benzene

solubilità reciproca fra acqua e benzene risulta dall'azione specifica di notevole entità dovuta prevalentemente all'attitudine molto spiccata di queste sostanze alla formazione di ponti di idrogeno. Questa ha per conseguenza, da un lato l'inserimento di una parte dell'acqua nella fase organica, e dall'altro, con la distruzione di un certo numero di legami preesistenti nell'acqua, un rallentamento della sua struttura, che consente una maggior penetrabilità da parte delle molecole del benzene.

Le misure di ripartizione limite di morfolina fra acqua e benzene (6) portano alla conoscenza delle costanti di ripartizione, dalle quali gli A.A. hanno calcolato il calore di trasferimento di una mole di consoluto dalla fase acquosa a quella benzenica. Esso vale 6,60 Kcal/mole a 20°C ed è attribuibile quasi completamente all'effetto termico che accompagna la soluzione di morfolina in acqua.

MISCIBILITA' E RIPARTIZIONE DI ALCOOLI FRA ACQUA E BENZENE.

Per i sistemi ternari aventi come consoluti alcoli e come coppia di liquidi immiscibili acqua e benzene non si hanno dati sufficienti onde stabilire l'effetto della temperatura sulla miscibilità stessa. Ciò nonostante vengono qui raggruppati e posti in discussione i sistemi comprendenti gli alcoli metilico (20), etilico (10, 11, 19), propilico (12, 14) ed isopropilico (18), n-butilico (21), isobutilico (22) e butilico terziario (17) a 25°C.

Le curve rappresentanti la diversa distribuzione tra acqua e benzene degli alcoli sopra accennati sono date in figura 2.

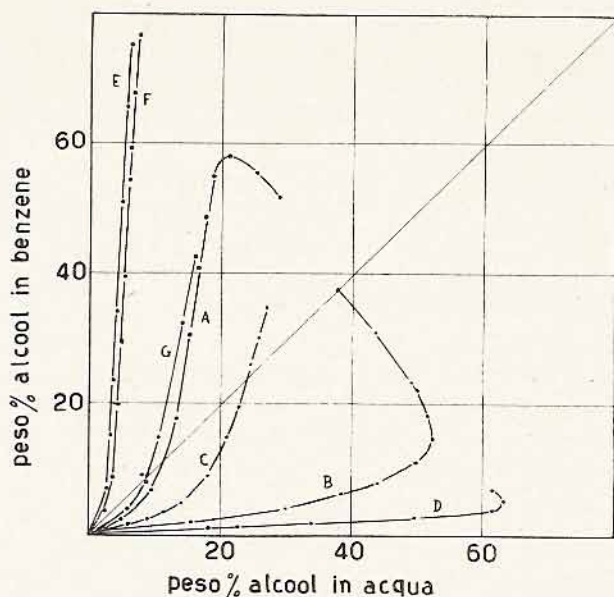


Fig. 2 - Ripartizione di alcoli fra acqua e benzene.

- A - alcool butilico terziario
- B - Alcool etilico
- C - alcool isopropilico
- D - alcool metilico
- E - alcool butilico normale
- F - alcool isobutilico
- G - alcool propilico normale

Le curve D e B appartenenti rispettivamente all'alcool metilico ed all'alcool etilico mostrano che per questi sistemi gli alcoli sono

presenti in maggior proporzione nella fase acquosa per tutto l'intervallo di concentrazione, mentre per il butilico normale (curva E) e per l'isobutilico (curva F) la distribuzione è spostata a favore della fase benzenica.

Gli alcoli propilico normale (curva G), isopropilico (curva C) e butilico terziario (curva A) sono ripartiti principalmente nella fase acquosa a basse concentrazioni di alcool e presenti in maggior quantità nella fase organica a più alte concentrazioni.

Anche per questi alcoli viene osservato l'effetto di solutropia, e sul diagramma ternario questo cambiamento nella distribuzione è indicato dal cambiamento in segno della pendenza delle linee di coniugazione.

RIASSUNTO

Viene fatta una breve rassegna sull'equilibrio liquido-liquido di sistemi a tre componenti due dei quali parzialmente miscibili ed uno miscibile in tutte le proporzioni con entrambi. In particolare sono presi in esame sistemi ternari formati da acqua e benzene e da vari consoluti (alcoli, acidi, ammine, chetoni) miscibili con essi. Viene discusso inoltre l'effetto della temperatura sulla distribuzione del consoluto e l'azione del consoluto stesso sulla miscibilità.

Istituto di Chimica Generale dell'Università - Modena 1956.

BIBLIOGRAFIA

- (1) D. BIRNEJ HAND, J. Phys. Chem., 34, 1961 (1930).
- (2) D. N. TARASENKOV, J. A. PAULSEN, Acta Physicochimica U.R.S.S., XI, N. 1, 75-86 (1939).
- (3) J. WADDEL, J. Phys. Chem., 2, 233 (1898).
- (4) F. H. GARNER, S. R. M. ELLIS, U. N. G. ROY, Chem. Eng. Sci., 2, 14-17 (1953).
- (5) G. TAGLIAVINI, G. ARICH, M. BIANCANI, Annali di Chimica, 45, 292 (1955).
- (6) G. TAGLIAVINI, G. ARICH, M. BIANCANI, La Chimica e l'Industria, XXXVII, 882 (1955).
- (7) S. W. BRIGGS, E. W. COMINGS, Ind. Eng. Chem., 35, 411 (1943).
- (8) H. E. JONES, W. F. CRIGSBY, Ind. Eng. Chem., 44, 378 (1952).
- (9) J. C. SMITH, V. D. STIBOLT, R. W. DAY, Ind. Eng. Chem., 43, 190 (1951).
- (10) International Critical Tables, Vol. III, pag. 389, New York, McGraw-Hill Book Company, 1928.
- (11) Y. CHUNG CHANG, R. W. MOULTON, Ind. Eng. Chem., 45, 2350 (1953).
- (12) J. F. MCCANTS, J. H. JONES, W. H. HOPSON, Ind. Eng. Chem., 45, 454 (1953).
- (13) A. S. SMITH, Ind. Eng. Chem., 42, 1206 (1950).
- (14) C. G. DENZLER, J. Phys. Chem., 49, 358 (1945).
- (15) M. DAVIES, P. JONES, D. PATNAIK, E. A. MOELWYN-HUGHES, J. Chem. Soc. London, 1249-52 (1951).
- (16) A. SEIDELL, *Solubilities of Organic Compounds*. New York, D. Van Nostrand Company, 1940.
- (17) SIMONSEN D. R., E. R. WASHBURN, J. Am. Chem. Soc., 68, 235 (1946).
- (18) A. L. OLSEN, E. R. WASHBURN, J. Am. Chem. Soc., 57, 303 (1935).
- (19) WASHBURN, HNIZDA, VOLD, J. Am. Chem. Soc., 53, 3237 (1931).
- (20) BARBAUDY, Compt. Rend., 182, 1279 (1926).
- (21) WASHBURN, STRANDSKOV, J. Phys. Chem., 48, 241 (1944).
- (22) ALBERTY, WASHBURN, J. Phys. Chem., 49, 4 (1945).
- (23) A. PARANT, Chimie e Industrie, 63, N° 3 bis, 429 (1950).
- (24) L. A. K. STAVELEY, J. H. E. JEFFES, J. A. E. MOY, Trans. of Faraday Soc., Vol. XXXIX, 5-13 (1950).

Considerazioni termodinamiche su sistemi binari metallici liquidi^(*)

INTRODUZIONE

In questi ultimi anni in parecchi laboratori sono state prese in esame e sistematicamente misurate le variazioni di energia che si manifestano all'atto della miscela di due componenti metallici liquidi, e questo anche perchè le soluzioni metalliche liquide, generalmente rispetto alle solide, presentano il vantaggio di realizzare una situazione di maggiore reversibilità, la quale è una condizione essenziale per le determinazioni delle grandezze termodinamiche.

Lo scopo dello studio termodinamico di sistemi metallici è quello di indagarne le origini delle variazioni energetiche e di formulare quantitative relazioni con le proprietà fisiche e meccaniche.

Le grandezze termodinamiche che interessano al chimico sono le variazioni di energia libera (ΔF), di entalpia (ΔH) e di entropia (ΔS) che sono fra di loro collegate dalla fondamentale relazione:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

valida per le soprascritte grandezze integrali, le quali si riferiscono cioè alla variazione delle corrispondenti quantità termodinamiche all'atto della formazione della miscela dai suoi componenti e per le grandezze molari parziali $\Delta \bar{F}$, $\bar{L}$, $\Delta \bar{S}$, che si riferiscono alle variazioni manifestantisi nel trasferimento isoterma, isobaro di una mole di un componente, dallo stato di riferimento, ad una quantità infinitamente grande della miscela in oggetto. Le grandezze molari parziali sono collegate alle corrispondenti integrali dalla relazione, valida per una mole di soluzione binaria

$$\Delta G = N_A \Delta \bar{G}_A + N_B \Delta \bar{G}_B$$

(*) Estensione della comunicazione « Termodinamica del sistema fuso Cd-Cu » tenuta nella Seduta della Società dei Naturalisti e Matematici di Modena il 24-3-54.

dove N_A e N_B sono le frazioni molari dei due componenti A e B, e G rappresenta una proprietà estensiva del sistema (per es. F, H, S) e $\bar{G}$ la corrispondente quantità molare parziale. Inoltre le grandezze molari parziali sono collegate mediante la nota relazione di Gibbs-Duhem

$$N_A d\bar{G}_A + N_B d\bar{G}_B = 0$$

che ci permette di ricavare la generica grandezza molare parziale di un componente, nota quella dell'altro in un sufficiente intervallo di composizione. Molti calcoli sono semplificati introducendo l'attività a_A definita dalla relazione

$$a_A = e^{\Delta \bar{F}_A / RT}$$

attività che è anche data dal rapporto fra la tensione di vapore p_A nella soluzione e la tensione di vapore p_A° del metallo puro preso come stato di riferimento alla stessa temperatura, considerando che i vapori metallici si comportino come gas ideali, data la elevata temperatura e le basse pressioni e cioè $a_A = p_A / p_A^\circ$

Nel caso di soluzioni ideali, per le quali è valida in tutto l'intervallo di composizione la legge di Raoult, si avrà

$$a_A = N_A$$

ed inoltre

$$\Delta \bar{F}_A = RT \ln N_A, \quad \bar{L}_A = 0$$

a tutte le concentrazioni e

$$\Delta \bar{S}_A = -R \ln N_A$$

e per le corrispondenti grandezze integrali:

$$\Delta F = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = -R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

Nel caso delle soluzioni reali è utile l'introduzione del coefficiente di attività γ_A definito dal rapporto $\gamma_A = a_A / N_A$ il cui allontanamento dal valore unitario è una misura dello scostamento della soluzione dal comportamento ideale. Inoltre le variazioni di entropia e entalpia molari parziali si possono determinare mediante la conoscenza della variazione con la temperatura di $\Delta \bar{F}_A$.

$$\frac{\partial \Delta \bar{F}_A}{\partial T} = -\Delta \bar{S}_A \quad \text{e} \quad \frac{\partial (\partial \Delta \bar{F}_A / RT)}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{L}_A}{R}$$

Infine è utile l'introduzione della grandezza eccessiva ΔG^* definita come differenza fra la grandezza sperimentale ΔG e la corrispondente ideale ΔG_{id}

$$\Delta G^* = \Delta G - \Delta G_{id}$$

I metodi che si hanno a disposizione per la determinazione delle grandezze termodinamiche sono:

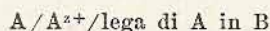
- a) Metodi calorimetrici
- b) Metodi di equilibrio

A questo secondo gruppo appartengono diverse tecniche:

- 1) misure di tensione di vapore
- 2) misure di F.E.M.
- 3) misure di abbassamento del punto di fusione
- 4) misure del coefficiente di ripartizione
- 5) determinazione di equilibri chimici.

Nelle nostre ricerche termodinamiche ci si è serviti del metodo elettromotorico, quale strumento di indagine, data la elevata precisione con esso ottenibile e in grazia anche della sua elevata sensibilità al variare del ΔF con la temperatura.

Tale metodo richiede l'impiego di celle di concentrazione agli elettrodi del tipo



dove A rappresenta il metallo più elettropositivo.

Molti Autori (1) hanno con successo utilizzato tale metodo in ricerche termodinamiche su sistemi liquidi metallici e pertanto anche ad essi rimandiamo per una più ampia discussione sulla validità e applicabilità del metodo stesso.

Mediante misure di F.E.M. di tali pile a diverse temperature, si può risalire alla determinazione delle grandezze termodinamiche con l'impiego delle note relazioni:

$$\Delta \bar{F}_A = -nFE = RT \ln a_A$$

$$\Delta \bar{S}_A = nF dE/dT$$

dove n è il numero di faraday in gioco e $F = 23068$ cal/volt.

DISCUSSIONE

Nel nostro Istituto sono stati presi in esame alcuni sistemi binari i cui dati o erano mancanti in letteratura o, se esistenti, piuttosto discordanti (*). Oggigiorno, se si escludono pochi casi speciali (2), a causa anche delle notevoli difficoltà matematiche, non si è ancora giunti a formulare un trattamento che soddisfi in modo quantitativo il comportamento dei sistemi metallici partendo dalla conoscenza della struttura elettronica dei metalli e delle leghe. Sulla base delle odierne conoscenze è pertanto possibile formulare soltanto una generale discussione limitata all'aspetto qualitativo del comportamento dei sistemi.

Dalla conoscenza delle caratteristiche dei vari tipi di legame esistenti nei sistemi metallici, è possibile, sempre in modo qualitativo, spiegarne il comportamento termodinamico. I tipi di legame prevalenti nei sistemi su menzionati sono: il metallico, il covalente e il polare.

In base alla prevalenza di un tipo piuttosto che di un altro di questi legami, e in conseguenza delle proprietà elettriche e magnetiche, O. Kubaschewski (3) e W. Klemm (4), indipendentemente, hanno classificato gli elementi nei seguenti gruppi:

Veri metalli: per es. Mg, Ca, Al, Cu, Ag, Au;

Metametalli: per es. Li, Na, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb;

Semimetalli: per es. Si, Ge, Sn, Sb, Bi, Te, (Ga);

Non metalli: per es. N, P, S, Se, alogeni.

Tali gruppi si differenziano essenzialmente per il crescente ammontare del legame covalente rispetto a quello metallico.

Nel caso di miscele ottenute con due componenti a carattere prevalentemente metallico, tenuto conto del carattere di quasi addittività di tale tipo di legame, il ΔH di miscela dovrebbe essere nullo, qualora rimanga invariato, all'atto della miscela stessa, il numero di coordinazione.

Per tali sistemi ci si dovrebbe quindi aspettare un ΔH di miscela nullo o negativo, e questo in seguito alla variazione negativa di volume ΔV che si può porre come inversamente proporzionale alla varia-

(*) L. RICCOBONI, V. GENTA, M. FIORANI, V. VALENTI, *Ricerche termodinamiche su sistemi metallici*. Nota I. Sistema liquido Cu-Cd. Gazz. Chim. Ital., 84, 982 (1954); V. GENTA, M. FIORANI, V. VALENTI, Nota II. Sistema liquido Zn-Ga idem. 85, 103 (1955); M. FIORANI, V. VALENTI, Nota III. Sistema liquido Zn-Sn idem. 85, 607 (1955).

zione del numero di coordinazione, e che è arguibile generalmente da semplici considerazioni geometriche.

Su queste basi O. Kubaschewski (5) ha formulato la seguente relazione che lega il ΔH_{Max} (variazione di entalpia massima) con il ΔV_{Max} (dato come differenza fra il volume della miscela e il valore addittivamente calcolato dai componenti puri, rispetto a quest'ultimo valore)

$$\Delta H_{\text{Max}} = C (N_A L_A + N_B L_B) \Delta V_{\text{Max}}$$

dove C ha il valore ≈ 1 e L_A a L_B sono i rispettivi calori di vaporizzazione. Tale relazione, suffragata dal fatto che il ΔV_{Max} e il ΔH_{Max} , entro gli errori sperimentali, si hanno alla stessa composizione, si può estendere anche al caso in cui uno o tutti e due i componenti hanno carattere metametallico, e in questo caso, sia il ΔV_{Max} , e di conseguenza il ΔH_{Max} sono positivi. E questo risulta dal fatto che i legami covalenti preesistenti negli elementi puri vengono parzialmente distrutti con assorbimento di energia all'atto della miscela. La relazione precedente viene sempre meno verificata, tenuto conto naturalmente della relativa precisione nel valore assoluto di ΔV , nei sistemi in cui sono presenti elementi con notevole percentuale di legame covalente, particolarmente con semimetalli ad es. Sn.

Per i sistemi su menzionati anche il valore ΔS^* è qualitativamente in accordo con le precedenti riflessioni, cioè si hanno ΔS^* negativi nei sistemi prevalentemente metallici e quindi con un esaltato impacchettamento degli atomi, mentre con sistemi con elementi a legame covalente, si ha, all'atto della miscela un ΔS^* positivo dovuto a perdita di ordine, che richiede contemporaneamente una spesa di energia e quindi un ΔH positivo. Da queste considerazioni ne deriva che le cosiddette soluzioni regolari contrassegnate da

$$\Delta S^* = 0 \quad \text{e} \quad \Delta F^* = \Delta H \neq 0$$

non hanno un significato reale, come già messo in luce da F. Sauerwald (6), O. J. Kleppa (7) e in nostri lavori (*).

Nelle tabelle vengono riportati i sistemi da noi studiati, Cd-Cu, Zn-Ga, Zn-Sn in due serie omologhe insieme ad altri sistemi i cui dati sono noti in letteratura (5). Le due serie vengono ordinate secondo la metallicità decrescente dall'alto verso il basso. Come si vede, le riflessioni sopra riportate, trovano un soddisfacente seppur qualitativo accordo.

Nelle tabelle non sono stati inseriti i sistemi con lo Sb, poichè

questo elemento, oltre a presentare un forte ammontare di legami di tipo covalente, ha una notevole tendenza a formare anioni e quindi a dare composti di tipo eteropolare, come dimostrano le seppur non numerose ma concordanti misure di entropia di formazione nei sistemi in cui lo Sb è unito ad un vero metallo.

TABELLA 1

Sistema	N _{Cd}	ΔH_{Max} (K cal/mole)	ΔS_{Max}^* (cal/° K/m)	ΔV_{Max}
Cd-Mg (solido)	0,55	— 1,34	— 0,35	— 0,048
Cd-Cu	0,60	— 0,48	— 0,63	—
Cd-Zn	0,48	+ 0,50	0	+ 0,01
Cd-Pb	0,55	+ 0,65	+ 0,2	+ 0,0063
Cd-Bi	0,73	+ 0,24	+ 0,42	+ 0,018
Cd-Sn	0,53	+ 0,48	+ 0,33	+ 0,016

TABELLA 2

Sistema	N _{Zn}	ΔH_{Max} (K cal/mole)	ΔS_{Max}^* (cal/° K/m)	ΔV_{Max}
Zn-Mg	0,67	$\geq - 1,50$	—	— 0,065
Zn-Cu	0,6	— 2 0	—	— 0,03
Zn-Cd	0,52	+ 0,50	0	+ 0,01
Zn-In	0,52	+ 0,71	+ 0,20	—
Zn-Pb	0,56	+ 1,6	+ 0,42	—
Zn-Ga	0,62	+ 0,51	+ 0,49	—
Zn-Bi	0,60	+ 1,12	+ 0,51	—
Zn-Sn	0,60	+ 0,81	+ 0,58	+ 0,015

Nelle tabelle non è stata menzionata la temperatura alla quale i risultati sono stati ottenuti, vengono cioè considerati costanti i ΔH e i ΔS , cosa che può essere valida per i veri metalli, dove i legami, come si è detto, sono addittivi, mentre invece per i sistemi con legame

di tipo prevalentemente covalente, contenenti per es. dello Sn, non essendo soddisfatta la legge di Neumann e Kopp, come già da noi previsto (*), e recentemente sperimentato con metodo calorimetrico diretto da O. J. Kleppa (8), si ha una certa variazione del ΔH con la temperatura.

Con i soli metodi di equilibrio, tuttavia, non ci è possibile dedurre quantitativamente queste variazioni, da qui ne risulta ancora una volta la necessità di affiancare, come ampiamente ribadito anche da O. Kubaschewski (5) e F. Sauerwald (6), diverse tecniche sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

- (1) N. W. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2865 (1923).
J. H. HILDEBRAND e J. N. SHARMA, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 462 (1929).
C. WAGNER, G. ENGELHARDT, *Z. Phys. Chem. (A)* **159**, 241 (1932).
H. SELTZ e collaboratori, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2084 (1936). *Ibid.* **60**, 1305 (1938). *Ibid.* **61**, 2594 (1939). *Ibid.* **64**, 1392 (1942).
J. F. ELLIOT e J. CHIPMAN, *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 138 (1951); *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2682 (1951).
O. J. KLEPPA, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3275 (1949). *Ibid.* **72**, 3346 (1950).
- (2) J. FRIEDEL, *Advances in Physics*, **3**, 446 (1954).
- (3) O. KUBASCHEWSKI, *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 931 (1949).
- (4) W. KLEMM, H. SPITZER, W. LINGEBERG e H. J. JUNKER, *Mh. Chem.*, **83**, 629 (1952).
- (5) O. KUBASCHEWSKI, *Z. Elektr.*, **59**, 840 (1955).
- (6) F. SAUERWALD, *Z. Metallk.*, **41**, 97, 214 (1950).
- (7) O. J. KLEPPA, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6052 (1952).
- (8) O. J. KLEPPA, *J. Phys. Chem.*, **59**, 175 (1955).

INDICE DEL VOLUME LXXXV-LXXXVI

Consiglio di presidenza	Pag. III
Elenco dei periodici scientifici	» V
Processi verbali delle adunanze	» XIII
 D. COPPINI - G. GRASSI — Sui composti carbowax-iodio	 » 1
E. MONTANARO GALLITELLI — Sezioni col sistema "rhodoid", ("dry peel,") nello studio strutturale di macro- e microfossili in rocce calcaree e silicee	» 6
E. BELLINI — Rapporti tra <i>Ehrenbergina Dinapolii</i> Gianotti e <i>Burseolina calabra</i> Seguenza	» 13
M. FRANCHI SGARBI — Esame comparativo delle strutture scheletriche di <i>Cystiphyllum</i> sp. (Permiano di Timor) e di <i>Khmeria importans</i> (De Greg.) Mont. Gall. (Permiano di Sicilia)	» 20
V. RIGHINI — Ciottolo siliceo a Orbitolinidi nelle argille scagliose del Reggiano	» 24
G. TAPPI - E. MENZIANI — Sui pigmenti del polline di <i>Lilium mantchiuricum</i>	» 28
G. TAPPI - A. MONZANI — Sul principio antifungino dell' <i>Oospora oirescens</i>	» 32
C. MOSCARDINI — Primo contributo alla conoscenza della fauna della Val Sabbia (Vercelli)	» 38
P. PAPOFF - A. RAGNI — Dati conduttometrici per il sistema acqua - acido acetico - acido cloridrico nell'intervallo di temperatura 20 - 120° C	» 48
E. FERRARI - P. PAPOFF - L. RICCOBONI — Relais elettronico ad intermittenza per termoregolazione	» 68
A. SPADA - R. CAMERONI — The flavanoid pigments of the pollen of <i>Acacia Dealbata</i>	» 75
Id. — Colouring matters of <i>Morus alba</i>	» 78
C. BONACINI - R. PERILLI FEDELI — Inibizione spettroscopica anomala (1 - Scintilla fra elettrodi di sali fusi incandescenti)	» 83
Id. — Inibizione spettroscopica anomala (2 - Scintilla fra elettrodi di metalli fusi incandescenti)	» 87
C. MOSCARDINI — Secondo contributo alla conoscenza della fauna cavernicola della Val Sesia (Vercelli)	» 89

G. BARBIERI - A. PIGNEDOLI — Ricerche cinetiche di solvolisi di alogenoderivati (effetto dell'acqua sull'acetolisi del cloruro di benzile)	Pag. 95
G. TAGLIAVINI - M. BIANCANI — Miscibilità e ripartizione di acidi carbossilici, alcoli, ammine e chetoni fra acqua e benzene »	102
M. FIORANI - V. VALENTI - L. OLEARI — Considerazioni termodinamiche su sistemi binari metallici liquidi	» 109