

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

probabilmente un eguale aggruppamento lattonico, che al pari della santonina forma una monossima dimostrando che nella molecola è contenuto un solo gruppo chetonico.

Per conseguenza assai interessante sarà l'esperimtare sull'artemisina le reazioni e le trasformazioni che si avverano con la santonina sotto l'influenza dei vari agenti, per potere stabilire sotto qual forma trovasi l'ossigeno in più nella molecola di tale sostanza, studiandone i prodotti di riduzione e di scissione. Anzi dirò che per trattamento dell'artemisina con acido cloridrico e cloruro stannoso si ottiene una sostanza bianca cristallina, che si purifica abbastanza bene dall'alcool bollente, che fonde a 265° e che si discioglie a caldo nei carbonati alcalini.

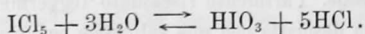
Ma su ciò, come pure sulle altre esperienze in corso, pubblicherò prossimamente i risultati.

Chimica. — *Sul tricoloruro di iodio* (1). Nota di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Il comportamento del tricoloruro di iodio ha richiamato più volte l'attenzione dei chimici.

Gay-Lussac (2), nel descriverlo per il primo col nome di cloruro giallo solido, osservò che nell'acqua si scioglie senza alcun'apparente trasformazione, e intravide, senza però definirla, che in quel fenomeno avviene una reazione di natura reversibile.

Serullas (3) la dimostrò nettamente: egli trovò che nel disciogliere il cloruro giallo solido in acqua si formano acido iodico ed acido cloridrico, mentre resta una parte del prodotto inalterato, il quale precipita aggiungendo alle soluzioni acido solforico concentrato; viceversa, se ad una miscela di soluzioni concentrate d'acido iodico e cloridrico si aggiunge acido solforico, precipita il cloruro giallo solido. Trascinato da questi risultati, e non conoscendosi ancora la composizione esatta del composto, gli attribuì la formola ICl_5 , che darebbe luogo con H_2O all'equazione reversibile:



Ma quando nel 1837 Soubeiran (4) ne fissò con ripetute analisi la formola ICl_3 , la formazione dell'acido iodico non trovò più sufficiente interpretazione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

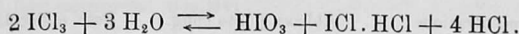
(2) Ann. Ch. Phys., 91, 1 (1814).

(3) Ann. Ch. Phys., 43, 208; 45, 59 (1830).

(4) Journ. de Ch. 23, 49.

Philipp (1) nel 1870 ritenne ch'esso non fosse costituito da una sola molecola, ma da due distinte $\text{ICl} + \text{Cl}_2$; credeva di spiegare a questo modo perchè nell'azione sugli alcali non dava origine a ioditi. Questa opinione, secondo quanto pensano Sommaruga e Zeisel nel capitolo scritto per il trattato di Dammer (2), spiegherebbe la facile dissociabilità del prodotto.

Schutzenberger (3) invece, studiando l'azione dell'acqua su una serie di sistemi composti di cloro e iodio nei rapporti di $\text{I}:\text{Cl}_5$ e $\text{I}:\text{Cl}_3$, ritenne che, sebbene ICl_5 non esista, si deve ammettere che il tricloruro di iodio con l'acqua si comporti come un miscuglio di ICl_5 e ICl , secondo l'equazione:



A parte tale dissidio, questo comportamento speciale del tricloruro di iodio con l'acqua, per il quale si distacca dai composti alogenati dei veri metalloidi, come quelli dello zolfo e del fosforo, che non danno origine a reazioni reversibili, e si avvicina invece ai composti alogenati degli elementi con spiccato carattere metallico, come quelli d'arsenico, antimonio, bismuto etc., mi aveva fatto sorgere da parecchio tempo il dubbio che il tricloruro di iodio dovesse considerarsi come un vero sale.

Volli quindi determinare il peso molecolare in soluzione nell'ossicloruro di fosforo per osservare se anch'esso, analogamente a quanto ho dimostrato per i cloruri d'oro, di ferro e di platino (4), si mostrava dissociato.

L'esperienze confermarono le mie previsioni; ecco difatti i risultati ottenuti:

In ossicloruro di fosforo.

I serie.

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
3,1224	1°,302	165,4
4,5400	1,864	173,42

II serie.

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
3,4332	1°,765	134,21
6,0110	2,695	152

Per ICl_3 si calcola p. m. = 233,20

" $\frac{\text{ICl}_3}{2}$ " 116,60

(1) Berichte 1870, 4; Bull. Soc. Ch. 13, 496.

(2) Handbuch anorg. Chemie I, 579.

(3) Bullet. Soc. Chim. 28 (1877) 254; Comptes Rendus 84, 389.

(4) Questi Rendiconti 1901, 456.

Anche il tricloruro d'iodio tende però a combinarsi col solvente e perciò non conviene eseguire molte determinazioni in serie.

I valori che si ottengono invece in soluzione acquosa sono molto più bassi, ma quasi costanti per diverse concentrazioni:

In acqua.

I serie.

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
3,7352	1,715	41,37
9,9270	4,288	43,98

II serie.

1,4791	0,669	42,00
3,9311	1,657	45,07
6,6442	2,773	45,52
9,3258	3,770	46,2

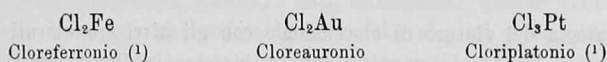
La molecola del tricloruro di iodio dunque, in soluzione nell'ossicloruro di fosforo, si scinde in due parti. E poichè la solubilità del cloro in questo solvente è molto limitata e non se ne sviluppa neanche a concentrazioni molto più elevate di quelle che ho riportato, non possiamo ammettere sia avvenuta la dissociazione molecolare in $\text{ICl} + \text{Cl}_2$, secondo il concetto di Philipp ⁽¹⁾; ma un'altra di natura diversa, cioè la dissociazione ionica e che perciò il tricloruro di iodio sia un elettrolite, a differenza di altri cloruri di veri metalloidi.

Ma che cosa c'insegna ancora di nuovo il modo come avviene la dissociazione?

(1) Io non ho potuto leggere il testo originale della Memoria, che si trova pubblicata nel vol. III. del *Berichte*, incominciando la collezione di questo giornale che possiedo in laboratorio dal vol. VIII. Nel breve riassunto che ne è riportato nei *Bulletin de la Société Chimique* 13, 436, è detto: « La décomposition du trichlorure d'iode par l'eau, donne non de l'acide iodeux, mais de l'acide iodique et de l'iode libre, ce qui tend à montrer que ICl_3 n'est pas une molécule unique, mais renferme $\text{ICl} + \text{Cl}_2$ » Concetto in verità incomprendibile, nè lo è meno ciò che dicono Sommaruga e Zeisel nel *Dammer* (l. c.): « Soll die Verbindung von einwerthigen I abgeleitet werden, so muss sie als Molekularverbindung $\text{ICl} + \text{Cl}_2$ angesehen werden; die leichte Dissociirbarkeit der Verbindung würde zu Gunsten dieser Ansicht sprechen ». In che cosa differirebbe infatti in questo caso un composto molecolare da un composto vero e proprio?

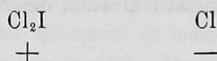
Ho dimostrato nella nota citata che anche FeCl_3 , AuCl_3 , e PtCl_4 nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo danno valori per il peso molecolare corrispondenti quasi alla metà di quelli calcolati per le molecole intiere. Queste nel dissociarsi non si scindono quindi, come forse si sarebbe potuto immaginare a priori, nel metallo, ione positivo, e negli atomi di cloro, ioni negativi, poichè in tal caso avremmo ottenuti valori corrispondenti alla quarta parte della molecola per FeCl_3 e AuCl_3 ed alla quinta per PtCl_4 .

Al contrario dei loro atomi di cloro uno soltanto si distacca per acquistare il carattere d'ione negativo e gli altri restano legati al metallo a costituire gli ioni complessi positivi:



paragonabili all'ammonio H_4N , e perciò li ho chiamati con nomi analoghi, radicali dei quali FeCl_3 , AuCl_3 , PtCl_4 non sono che i monocloruri.

Analogamente il tricloruro di iodio si deve considerare come il cloruro di cloroiodonio, il quale nelle soluzioni in POCl_3 si dissocia in



e perciò mostra un peso molecolare metà del calcolato.

Abbiamo pertanto il fatto interessante, a prima giunta alquanto strano, che due elementi così negativi come il cloro e l'iodio, unendosi fra loro, costituiscono un ione positivo.

L'ossicloruro di fosforo viene dunque a fornirci delle conoscenze preziose, sulla costituzione dei composti alogenati per ora, che possono concorrere a risolvere altre questioni più complesse, come quelle dei sali doppi; conoscenze che nelle soluzioni nell'acqua ci sfuggivano per l'azione che questo solvente esercita su quei corpi (2).

Difatti i cloruri dei veri metalloidi, almeno quelli contenenti pochi atomi d'alogeno, come il protocloruro di zolfo e di iodio che ho studiati nelle Memorie precedenti, danno abbassamenti che corrispondono a molecole intiere. Quando incomincia a manifestarsi negli elementi il carattere metallico, nei composti nei quali essi mostrano la massima valenza, come sono quelli da me finora studiati, non tutti gli atomi dell'alogeno si distaccano come ioni

(1) Con le vocali *e* ed *i* attaccate alla radice « clor » intendo indicare rispettivamente i numeri 2 e 3 secondo il progetto di riforma della nomenclatura della chimica inorganica che ho compilato per incarico affidatomi dal Congresso internazionale di Chimica pura, tenutosi a Parigi nel luglio del 1900, e che è in corso di pubblicazione nel resoconto degli atti di quel congresso.

(2) Chem. Centr. 1899 I, 1057; Zeitsch. anorg. Ch. XXII, 445 e Gazz. chim. ital. 1900, II, 565.

dall'elemento più positivo a costituire in soluzioni individui isolati, ma uno soltanto; gli altri vi restano attaccati a costituire un ione complesso positivo. Col crescere però della natura positiva del metallo anche gli altri atomi d'alogeno acquistano la loro indipendenza ionica. Sebbene non abbia potuto eseguire determinazioni coi cloruri dei metalli alcalino-terrosi in ossicloruro di fosforo, perchè insolubili, il comportamento di questi sali in soluzione acquosa ci mostra difatti che in essi si trovano dissociati tutti gli elementi. Si completa così con l'uso di questi due solventi inorganici il quadro di tutto il processo del fenomeno, che non mancherà d'illustrare con altre ricerche, appena avrò il materiale necessario.

L'analogia del cloruro di cloroiodonio con gli altri tre cloruri da me studiati non si limita al comportamento crioscopico in POCl_3 , ma si estende alquanto al comportamento chimico.

Già fin dal 1845 Filhol ⁽¹⁾ aveva descritto i composti $\text{KCl} \cdot \text{ICl}_3$ e $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{ICl}_3$. Per lungo tratto di tempo altri composti simili non furono ottenuti, ma nel 1892 Wells e Wheeler ⁽²⁾, in una memoria interessante sui composti pentalogenati dei metalli alcalini, descrissero i seguenti altri sali:



Si ottengono molto facilmente mescolando a freddo le soluzioni acquose cloridriche dei due cloruri, o facendo passare sulla soluzione dei iodati una corrente di HCl e raffreddando. Avviene in un caso o nell'altro che tutta la soluzione si rappigli talvolta in una bellissima massa cristallina gialla, per lo più splendente, costituita da questi sali. Altri composti analoghi io ho ottenuto con le basi organiche terziarie e forse anche con il cloridrato d'idrazina ⁽³⁾; ma ne rimando la descrizione all'inverno venturo, non essendo riuscito finora ad avere risultati d'analisi concordanti, a causa della parziale decomposizione che subiscono nel disseccarli, per la temperatura elevata dell'atmosfera ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Berzelius, *Jahrb.* 20 [2] 110.

⁽²⁾ *Ber. deut. ch. Ges.* XXV, 773, Ref.

⁽³⁾ Versando goccia a goccia su una soluzione acquosa concentrata di cloridrato d'idrazina, raffreddata con un miscuglio frigorifero, una soluzione ugualmente raffreddata di ICl_3 in HCl , si forma un precipitato giallo, che però subito diventa di colorito che varia dal giallastro al bruno. Cessa la precipitazione quando si è aggiunto ad una molecola di cloridrato d'idrazina una molecola di ICl_3 . Il precipitato subito raccolto su filtro, lavato con HCl e spremuto bene tra carta, contiene iodio e cloro; ma se si lascia all'aria, rimane un residuo bianco di cloridrato d'idrazina. Non sono riuscito finora ad ottenerlo di composizione costante. Ritorno a studiarlo in inverno.

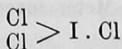
⁽⁴⁾ Per il medesimo motivo rimando a quella stagione le ricerche per tentare di ottenere altri sali dei radicali Cl_2Fe , Cl_2Au , Cl_2Pt , Cl_2I .

Che questi composti si debbano considerare come sali doppi paragonabili ai cloroaurati corrispondenti, e non come composti dovuti a pentavalenza del metallo alcalino o dall'ammonio, io credo ce ne diano il mezzo di dimostrarlo altre esperienze dei sudetti chimici Wells e Wheeler, i quali nel medesimo anno (1) prepararono composti trialogenati dei metalli alcalini; ma riuscirono ad ottenerli soltanto del cesio, del rubidio e del potassio; arrivati a quest'ultimo metallo i sali che ottennero erano molto instabili, tanto che poterono prepararne soltanto pochi termini, mentre del cesio Wells aveva descritto perfino dieci sali trialogenati diversi semplici o misti.

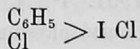
Al contrario i composti $\text{NaCl} \cdot \text{ICl}_3$, $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ICl}_3$ si ottengono facilmente e sono abbastanza stabili. I sali trialogenati quindi debbono attribuirsi alla trivalenza che acquistano i metalli alcalini col crescere del peso atomico, analogamente a quanto avviene nella parte opposta della classificazione naturale con gli alogeni, e perciò quelli di cesio sono i più stabili; gli altri invece non si possono attribuire a pentavalenza, bensì a combinazioni simili a quelle che riscontriamo in tutti i sali doppi come i cloroaurati e i cloroplatinati.

Dimostrata pertanto sia per il comportamento fisico che per quello chimico la funzione di sale del tricloruro di iodio, si capisce perchè esso sia solubile nell'acqua soltanto con parziale decomposizione, dando origine ad una reazione reversibile.

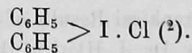
Se poi questa nuova nozione sulla funzione del tricloruro di iodio si mette in confronto con altre analoghe che ne possediamo in chimica organica, risulterà questo fatto interessante:



Tricloruro di iodio, è un sale.



Cloroioduro di Willgerodt, (?)



Cloruro di difeniliodonio, è anch'esso un sale.

Ora è evidente che i cloroioduri debbono essere delle sostanze saline di costituzione uguale alle altre due, e sono il termine di passaggio tra i diariliodonii e il cloroiodonio, primo termine di questa serie di basi.

In questo indirizzo nel mio laboratorio si sono incominciate delle ricerche sui cloroioduri.

(1) Berichte XXV, 271, 543, 623, Ref.

(2) Ber. deut. chem. Gesell. XXXI, 915, 1898