

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

1° Grammi 0,3233 di sostanza calcinati lasciarono per residuo gr. 0,0672 di platino.

2° Grammi 0,3199 di sostanza vennero calcinati in corrente d'aria, raccogliendo opportunamente il mercurio distillato e dosando poi questo come solfuro. Si ottennero così gr. 0,0662 di platino e gr. 0,0804 di solfuro di mercurio, pari a gr. 0,0693 di mercurio.

3° Grammi 0,3426 di sostanza fusi con idrato sodico dettero gr. 0,3413 di ioduro di argento, pari a gr. 0,1844 di Jodio.

Riferendosi a 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato			Calcolato per [PtI <sup>4</sup> (OH) <sup>2</sup> ]Hg
	I	II	III	
Pt	20,78	20,70	—	20,80
J	—	53,83	—	54,18
Hg	—	—	21,67	21,39

Ho fatto anche dei tentativi per ottenere il sale di bario cristallizzato, neutralizzando la soluzione alcoolica del tetraioduro con una acquosa di bario. Per tale aggiunta, a temperatura ordinaria, la soluzione si scolora fino a diventare giallognola, rimanendo limpida; in capo però a pochi minuti essa si riduce e precipita platino metallico, e non mi fu in tal modo possibile di preparare il sale suddetto.

Dalle ricerche suesposte risulta perciò completa l'analogia fra i tre composti alogenati platinici PtCl<sup>4</sup>, PtBr<sup>4</sup>, PtI<sup>4</sup>, i quali sono da considerarsi come anidridi acide alogenate.

**Chimica.** — *Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili. Comportamento dell'iodio* (1).  
Nota IV di G. ODDO (2), presentata dal Socio PATERNÒ.

È nota l'interessante relazione ch'esiste tra le pressioni parziali in un miscuglio di due vapori e le concentrazioni di esso e della soluzione che lo fornisce.

(1) Vedi note precedenti: Oddo e Serra, Gazz. chim. ital. 1899, II, 318 e 343; Rendic. Acc. Lincei 1899, 244 e 281; Oddo, Gazz. chim. ital., ibid. 330 e Rend. Acc. Lincei, ibid. 252

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Cagliari.

Studiata già da molti (1), venne espressa da Planck (2) con la formola:

$$c - c_1 = \frac{p - p_1}{p}$$

e da Nernst (3) con l'altra:

$$c - c_1 = \frac{p - p_1}{p} \left( \frac{1}{1 + \frac{n}{N}} \right)$$

nelle quali  $c$  indica la concentrazione molecolare della soluzione,  $c_1$  quella del vapore,  $p$  la tensione di vapore del solvente e  $p_1$  quella della soluzione,  $n$  il numero delle molecole del corpo disciolto e  $N$  quelle del solvente.

Per soluzioni diluite la formola di Nernst acquista quasi il valore di quella di Planck, poichè  $\frac{1}{1 + \frac{n}{N}}$  si avvicina all'unità.

$$1 + \frac{n}{N}$$

Beckmann e Stock (4) se ne avvalsero per determinare il valore della correzione d'apportare ai pesi molecolari ricavati col metodo ebullioscopico, quando la sostanza disciolta è volatile col solvente. Basterà adottare invece della nota espressione:

$$(I) \quad M = \frac{g_2 \cdot \Gamma}{A}$$

l'altra

$$(II) \quad M = \frac{(g_2 - g_1) \Gamma}{A}$$

nelle quali  $M$  esprime il peso molecolare che si cerca,  $g_2$  la concentrazione della soluzione,  $g_1$  quella del vapore,  $\Gamma$  la costante d'innalzamento molecolare d'ebollizione e  $A$  l'innalzamento del punto d'ebollizione.

E poichè

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$$

è quasi costante per le diverse concentrazioni, si può fare anche uso di quest'altra formola:

$$(III) \quad M = \frac{g_2 (1 - \alpha) \Gamma}{A}$$

(1) Wied. Ann. 14, 48 (1881).

(2) Zeits. phys. Ch. II, 408 (1888).

(3) Zeits. phys. Ch. VIII, 110 (1891).

(4) Zeits. phys. Ch. XVII, 110 (1895).

Quindi per determinare il peso molecolare col metodo ebullioscopico delle sostanze volatili occorre conoscere, oltre i soliti dati, la concentrazione del vapore.

Per raggiungere questo scopo Beckmann e Stock hanno pensato di distillare separatamente una soluzione di concentrazione conosciuta della sostanza da esaminare e raccoglierne diverse frazioni: determinato il peso della sostanza distillata col solvente, calcolavano la concentrazione di ciascuna frazione (che indicava quella del vapore corrispondente ( $g_1$ )), inoltre la concentrazione che aveva la soluzione bollente che le aveva fornite, al principio e alla fine, ne pigliavano la media ( $g_2$ ), e ottenuti così i valori di  $g_1$  e  $g_2$  ricavano « $\alpha$ ». Eseguivano poscia, in una seconda serie d'esperienze, le determinazioni ebullioscopiche col processo ordinario, e nelle grandezze molecolari osservate per le diverse concentrazioni introducevano la correzione indicata da tale rapporto secondo la formola (III).

Questo processo è lungo e costoso, perchè richiede per ogni sostanza due serie diverse d'esperienze; le quali poi, appunto perchè eseguite in serie, possono condurre per un cumulo di piccoli errori a dei risultati del tutto erronei. Ciò difatti credo sia capitato a Beckmann e Stock nell'applicare il loro metodo allo studio delle soluzioni bollenti di iodio, come dimostrerò nel corso di questa Memoria.

Col metodo che io descrivo, invece, una sola esperienza è sufficiente a fornirci tutti i dati necessari per il calcolo del peso molecolare con le formole (II) o (III), ed in modo così semplice e rapido, che chiunque lo può subito eseguire se, compiuta la determinazione ebullioscopica, gl'insorga il dubbio, per i risultati ottenuti, che la sostanza disciolta sia volatile col solvente.

Io ho fatto uso nelle mie ricerche del solito apparecchio Beckmann (<sup>1</sup>) con refrigerante (<sup>2</sup>); ma al tubo ebullioscopico, per la natura delle sostanze da studiare, adattai turaccioli di vetro a smeriglio, anzichè, come si suole, di sughero. Quello destinato al passaggio del termometro aveva la forma *a*, rappresentata nella figura, affinchè vi si potesse adattare o per mezzo d'un anello di sughero d'un millimetro circa di spessore o a dirittura a smeriglio.

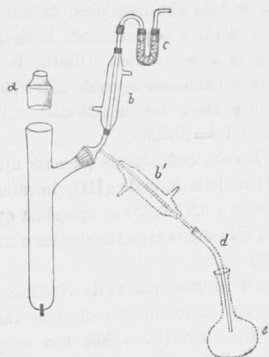
L'altro turacciolo, pure pervio, era saldato ad una canna d'un piccolo refrigerante a corrente d'acqua, e questa canna era piegata ad angolo tale che il refrigerante potesse mettersi o in posizione quasi verticale (*b*) a ricadere, ovvero, facendola girare di 180°, in posizione inclinata (*b*<sub>1</sub>) per distillare, lasciando tutto il resto dell'apparecchio immutato.

Le determinazioni venivano condotte nel seguente modo: eseguivo anzitutto al solito la lettura del punto d'ebollizione del solvente, aggiungevo la

(<sup>1</sup>) Zeits. phys. Ch. VIII, 224 (1891).

(<sup>2</sup>) Ibid. XV, 663 (1894).

sostanza da studiare e, tenendo il refrigerante del tubo ebullioscopico a ricadere (*b*) e chiuso con tubo ad U a cloruro di calcio (*c*), eseguivo la lettura del punto d'ebollizione della soluzione. Quindi, sospendendo per comodità per pochi istanti il riscaldamento, facevo ruotare il refrigerante sino a condurlo alla posizione (*b*<sub>1</sub>), al tubo ad U sostituivo un piccolo allunga (*d*) unito anch'esso a smeriglio alla canna del refrigerante, destinato a portare il li-



quido che distillava nel fondo d'una boecetta (*e*) a turacciolo smerigliato e tarata, circondata di ghiaccio. Raccolta una certa quantità di liquido, leggevo di nuovo la temperatura, staccavo l'allunga e ritornavo a pesare la boecetta. Nel liquido raccolto determinavo la quantità di sostanza distillata col solvente e quindi calcolavo tutti gli altri dati necessari, come risulta dalle tavole.

Quando la titolazione della sostanza distillata col solvente si può eseguire volumetricamente, come nel caso dell'iodio, tutto il processo dell'operazione non richiede più di due ore e in cinque ore senza disagio se ne possano compire bene tre successive.

La quantità di solvente che impiegavo in ciascuna determinazione era tale da superare di circa un centimetro il bulbo del termometro, e sospendevo la distillazione quando il livello del liquido raggiungeva quasi l'apice del bulbo, evitando sempre che rimanesse in parte scoperto.

Pel bagno esterno impiegavo il medesimo solvente, al quale aggiungevo piccola quantità di altra sostanza non volatile.

Fissato il metodo, ho ripreso lo studio delle soluzioni bollenti di iodio e di alcune cloroanidridi inorganiche, a complemento delle ricerche precedentemente pubblicate da me in collaborazione col dott. E. Serra, citate avanti.

I.

Iodio.

Nel lavoro predetto (1), dopo aver riassunto le divergenze inesplicabili che esistono nei risultati sperimentali, pubblicati da diversi chimici, sulla grandezza molecolare dell'iodio in soluzione, facemmo notare come anche alcuni dei nostri, ricavati col metodo ebullioscopico, differivano di molto da quelli trovati da Beckmann e Stock, e segnatamente le determinazioni eseguite in soluzione in benzolo e in alcool etilico. Difatti, calcolando il peso molecolare con la formola (I), noi abbiamo ottenuto 273-279 nel benzolo e 265-275 nell'alcool; e Beckmann e Stock invece 335-360 nel primo e 330-342 nel secondo solvente; mentre  $I_2 = 253,70$ .

Essi attribuirono le cifre così elevate ottenute alla volatilità dell'iodio; e difatti, determinando  $\alpha$  della formola (III), trovarono che raggiungeva un altissimo valore (0,27-0,30 e 0,27-0,33) e, apportata questa correzione, i pesi molecolari osservati si riducevano rispettivamente a 223-235 e 235-241, cioè per la molecola di 2 atomi.

Sicuri delle nostre esperienze più volte ripetute, non esitammo a sollevare dei dubbi anche sul valore della correzione introdotta da questi due chimici; scrivemmo difatti allora (2). « Noi non sappiamo spiegare questa grande divergenza nei risultati sperimentali; siamo però convinti, per ripetute esperienze, che durante le determinazioni la quantità di iodio che si volatilizza è piccolissima tanto da colorare talvolta poco o quasi affatto i vapori del solvente, e quindi anche i valori della correzione introdotta dai predetti chimici non si possono ritenere del tutto esatti ».

E non ci eravamo ingannati! Stabilito il metodo sperimentale, che ho descritto, ho voluto ripetere gran parte dell'esperienze ebullioscopiche di Beckmann e Stock, ed ho potuto dimostrare che questi due chimici son caduti in grave errore sia nelle determinazioni ebullioscopiche che in quelle per fissare il valore di  $\alpha$  della formola (III).

I risultati, da me ottenuti, sono riportati nelle seguenti tavole, dove con l'espressione « concentrazione iniziale e finale » intendo dire quelle che aveva la soluzione bollente prima d'eseguire la distillazione e alla fine di questa; sotto l'espressione « molecola osservata » riporto i valori che risultano calcolando il peso molecolare con la formola (I), e con « molecola corretta » quelli che risultano calcolando con la formola (II) o (III).

Riporto inoltre brevemente per comodità del lettore, sotto la rubrica « Nostri risultati precedenti » quelli pubblicati da me e Serra per i solventi che allora studiammo, assieme ai risultati di Beckmann e Stock per  $\frac{g_1}{g_2} = \alpha$  e per la

(1) Gazz. chim. ital. 1899, II, 343-347 e Rend. Acc. Lincei 1899, 282-284.

(2) Loco citato.

molecola osservata e corretta, affinché se ne possa constatare la grave divergenza.

*In cloroformio.*

$\Gamma = 36,6$        $I_2 = 253,70$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso . . . . .	4,0397	5,2865	5,3754
	iodio in essa contenuto . . . . .	0,0026	0,0047	0,0080
	solvente . . . . .	4,0371	5,2818	5,3674
	concentrazione ( $g_1$ ) . . . . .	0,0644	0,0889	0,1491
Soluzione bollente	concentrazione iniziale . . . . .	1,4148	2,0499	3,5724
	" finale . . . . .	1,6241	2,4895	4,2906
	media ( $g_2$ ) . . . . .	1,51945	2,2697	3,9315
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ . . . . .	0,04	0,04	0,04	
Inalzamento del punto d'eboll.	a concentrazione iniziale . . . . .	0°,198	0°,246	0°,445
	" finale . . . . .	0, 216	0, 298	0, 511
	media ( $J$ ) . . . . .	0, 207	0, 272	0, 478
Molecola	osservata . . . . .	268	305	301
	corretta . . . . .	257	292	289

In questo e in tutti i casi consimili, che riscontreremo in questo lavoro, ho tralasciato d'introdurre anche la correzione che deriva dal fatto che il corpo in soluzione è in parte polimerizzato, mentre non lo è forse allo stato di vapore mescolato con quello del solvente. Beckmann e Stock trovarono invece in cloroformio:

$$\alpha = 0,27 ; 0,28 ; 0,26 ; 0,28 ; 0,27$$

e per le concentrazioni: 0,800 ; 1,670 ; 2,240 ; 3,530 ; 4,220 ; 5,260

molecola	osservata	325	306	301	321	316	316
	corretta	277	233	220	234	231	231

*In tetraclorometano.*

$\Gamma = 52,6$        $I_2 = 253,70$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso . . . . .	3,8061	2,6134	3,1974
	iodio in essa contenuto . . . . .	0,0097	0,0077	0,0101
	solvente . . . . .	3,7964	2,6057	3,1873
	concentrazione ( $g_1$ ) . . . . .	0,2555	0,2955	0,3168
Soluzione bollente	a concentrazione iniziale . . . . .	1,6566	2,4013	3,8197
	" finale . . . . .	1,9156	2,6687	4,4047
	media ( $g_2$ ) . . . . .	1,7861	2,5350	4,1122
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ . . . . .	0,14	0,12	0,08	
Inalzamento del punto d'eboll.	a concentrazione iniziale . . . . .	0°,234	0°,343	0°,545
	" finale . . . . .	0, 266	0, 385	0, 618
	media ( $J$ ) . . . . .	0, 250	0, 364	0, 581
Molecola	osservata . . . . .	376	366	372
	corretta . . . . .	325	322	342

Nostri risultati precedenti, molecola non corretta: 382-392.  
Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\alpha = 0,35 \quad ; \quad 0,38 \quad ; \quad 0,38 \quad ; \quad 0,38 \quad ; \quad 0,38 \quad ; \quad 0,34$$

e per le concentrazioni: 1,040 ; 2,075 ; 3,904 ; 6,001

molecola	{	osservata	370	365	374	382
		corretta	233	230	236	241.

*In alcool etilico.*

$$r = 11,5 \qquad I_2 = 253,70$$

		Determinazioni			
		I	II	III	
Frazione distillata	{	peso . . . . .	4 1808	5,0630	2,0542
		iodio in essa contenuto . . . . .	0,0012	0,0024	0,0012
		solvente . . . . .	4,1796	5,0606	2,0530
		concentrazione ( $g_1$ ) . . . . .	0,0287	0,0474	0,0584
Soluzione bollente	{	concentrazione iniziale . . . . .	1,1652	1,7062	3,1218
		" finale . . . . .	1,7364	2,8460	3,8095
		media ( $g_2$ ) . . . . .	1,4508	2,2761	3,4654
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ . . . . .		0,02	0,02	0,016	
Inalzamento del punto d'eboll.	{	a concentrazione iniziale . . . . .	0°,053	0°,075	0°,142
		" finale . . . . .	0,077	0,119	0,174
		media ( $\mathcal{A}$ ) . . . . .	0,065	0,097	0,158
Molecola	{	osservata . . . . .	257	269	252
		corretta . . . . .	232	264	248

Nostri risultati precedenti per concentrazioni variabili da 1,8 a 6%:  
266-275, molecola non corretta.

Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\alpha = 0,27 \quad ; \quad 0,29 \quad ; \quad 0,28 \quad ; \quad 0,33 \quad ; \quad 0,33 \quad ; \quad 0,29$$

e per le concentrazioni: 3,217 ; 6,650 ; 9,533 ; 11,850

molecola	{	osservata	342	334	330	334
		corretta	241	235	233	235



In benzolo.

$\Gamma = 26,7$

$I_2 = 253,70$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	{ peso . . . . .	3,2036	2,4310
	{ iodio in essa contenuto . . . . .	0,0004	0,0012
	{ solvente . . . . .	3,2032	2,4298
Soluzione bollente	{ concentrazione ( $g_1$ ) . . . . .	0,0124	0,0494
	{ concentrazione iniziale . . . . .	1,0192	3,4818
	{ " finale . . . . .	1,3552	4,0320
	{ media ( $g_2$ ) . . . . .	1,1872	3,7569
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ . . . . .	0,01	0,01	
Inalzamento del punto d'eboll.	{ a concentrazione iniziale . . . . .	0 <sup>o</sup> ,104	0 <sup>o</sup> ,340
	{ " finale . . . . .	0,140	0,400
	{ media ( $J$ ) . . . . .	0,122	0,370
Molecola	{ osservata . . . . .	260	271
	{ corretta . . . . .	257,4	268

Nostrì risultati precedenti per concentrazioni che variavano da 2,2 a 9,2: 273-279, molecola non corretta.

Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\alpha = 0,27 ; 0,30 ; 0,30 ; 0,28 ; 0,30 ; 0,30$$

e per le concentrazioni: 2,055 ; 2,918 ; 5,311 ; 8,762 ; 1,804 ; 3,110 ; 5,080

molecola	{ osservata	354	342	343	344	347	360	335
	{ corretta	251	242	233	233	246	255	238

Oltre che in questi quattro solventi Beckmann e Stock studiarono le soluzioni in cloruro d'etilene, alcool metilico, metilal e acetone, liquidi dei quali non ho potuto per ora disporre, per ripetere le loro esperienze; che i risultati ottenuti con gli altri quattro studiati mi autorizzano a ritenere anch'esse erronee.

E però concludendo su questa parte del mio lavoro, noi non possiamo affermare in generale, come fanno Beckmann e Stock, che la molecola dell'iodio nelle diverse soluzioni bollenti sia sempre costituita da due atomi: risulta dalle mie esperienze invece che, a molecola corretta, ciò si può asserire per le soluzioni in benzolo (rossa), alcool etilico (rosso bruno) e solfuro di carbonio (violetta) (1); invece in cloroformio (soluzione violetta) a concentrazioni superiori al 2 % si ottengono valori superiori di circa  $\frac{1}{5}$  a quelli calcolati per la molecola biatomica, e in tetraclorometano (soluzione violetta) fin da deboli concentrazioni valori ancora superiori, che se non corrispondono

(1) Nel lavoro col dott. Serra.

per la molecola di tre atomi, poco probabile, ora, come nella nota precedente, mi conducono a concludere che le molecole dell'iodio nelle soluzioni bollenti in cloroformio e più ancora in tetraclorometano risultano d'un miscuglio di  $I_2$  e  $I_4$ ; e questo stato di polimerizzazione parziale pare non abbia alcuna influenza sul colorito della soluzione, difatti sono violette sia le soluzioni in questi due ultimi solventi, che quelle in solfuro di carbonio, la quale contiene esclusivamente molecole  $I_2$ .

Chimica. — *Sulla formula del Triazolo*. Nota II <sup>(1)</sup> di GUIDO PELLIZZARI <sup>(2)</sup>, presentata dal Socio PATERNÒ.

PARTE SPERIMENTALE.

Ad una parte di feniltriazolo simmetrico sciolto in un miscuglio di 11 p. di acido solforico e 50 p. d'acqua, si aggiunsero poco per volta 11 p. di permanganato potassico sciolto in 175 p. d'acqua. La reazione fu eseguita con 40 gr. di prodotto preso in porzioni di 5 gr. e in bottiglie di circa 3 litri. La temperatura dell'ambiente era di 22-24° e la decolorazione del liquido avvenne in circa sette giorni. Si filtrò per separare gli ossidi di manganese, quindi si saturò il liquido con carbonato sodico fino a reazione alcalina, poi si rese leggermente acido con acido acetico e infine con acetato di rame e si precipitò il composto ramico triazolico in fiocchi azzurri, che furono raccolti, ben lavati e in sospensione nell'acqua, decomposti con idrogeno solforato. Separato il solfuro di rame, il liquido fu fatto bollire fino a scomparsa dell'idrogeno solforato e quindi fu trattato con barite in eccesso per togliere l'acido solforico eppoi con anidride carbonica. La soluzione limpida filtrata fu evaporata a leggero calore a b. m. e si ebbe infine il triazolo sublimato nei suoi caratteristici aghi sottili, bianchi fusibili a 120°.

Gr. 0,1086 di sostanza dettero 55 cc. d'azoto a 12°,2 e 764 mm.

trovato per %	calcolato per $C_3N_2H_3$
N 60,80	60,87

È da notarsi che tanto l'Andreocci che io siamo arrivati alla stessa sostanza con reazioni fatte a temperatura ordinaria ed evaporando poi la soluzione a 60-70° circa. La identificazione del prodotto fu fatta anche coi seguenti sali:

<sup>(1)</sup> Vedi questi Rendiconti, 1° sem. 1901, pag. 297.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.