

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

con sviluppo di gas. Anche questi cristalli contenevano benzolo di cristallizzazione; all'analisi si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0.1656 di sostanza diedero gr. 0.3952 di anidride carbonica e gr. 0.0663 di acqua;

II. gr. 0.1121 di sostanza diedero 12.4 cm³ di azoto misurati a 21° ed a 740 mm. di pressione.

In 100 parti:

	Calcolato per	Trovato	
		I	II
	$3C_{17}H_{13}O_4N_3 + C_6H_6$		
Carbonio	65.3	65.08	—
Idrogeno	4.2	4.44	—
Azoto	12.0	—	12.2

A differenza del m-nitroacido questo p-derivato non perde completamente il benzolo di cristallizzazione, quando viene ricristallizzato dall'alcool. Il p-acido è insolubile in acqua a freddo, pochissimo solubile a caldo, è quasi insolubile in ligroina tanto a freddo quanto a caldo, è poco solubile in etere, in alcool ed in benzolo a freddo, si scioglie bene a caldo nell'alcool ed è molto solubile in acetone.

In una prossima Nota descriveremo i prodotti della reazione fra l'etere acetoacetico e l'o-ossibenzalifenilidrazone.

Chimica. — *L'equivalente elettrochimico dell'Iodio* (1). Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un mio precedente lavoro (2) sul Tellurio, mi sono proposto di arrivare al peso atomico di tale elemento, fondandomi sulla legge dell'elettrolisi di Faraday. Incoraggiato dai risultati soddisfacenti ottenuti con tale metodo, credetti opportuno di applicarlo anche per la determinazione del peso atomico dell'Iodio, sempre in considerazione della strana anomalia che i pesi atomici di questi due elementi presentano in rapporto alla classificazione del Mendeleeff. La prima determinazione del peso atomico dell'Iodio fu realizzata da Gay-Lussac (3) nel 1814 mediante la sintesi dell'ioduro di zinco. Egli trovò per l'I il p. a. 125. Nel 1815 Prout (4) con un processo analogo ottenne per risultato 126. Berzelius (5) fece nel 1828 una nuova determinazione basata sull'azione del cloro sull'ioduro di argento; che gli fornì un peso

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della R. Scuola degl'Ingegneri di Roma.

(2) Gazz. Chim. Ital., t. XXXV, parte II, 1905 e Rendic. R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem. 1905.

(3) Gay-Lussac, 418, Ann. Chim. 91, 5, 1814.

(4) Prout, Ann. of Phys., 6, 323, 1815.

(5) Berzelius, Ann. Ph. Chem., Pagg. 14, 558, 1828.

atomico un po' più elevato cioè 126,3. La decomposizione dell'iodato K, e quella dell'iodato di argento mediante il calore furono utilizzate da Millon ⁽¹⁾ nel 1843, che trovò nel primo caso il numero 126,697, e nel secondo 125,33. Nello stesso anno Marignac ⁽²⁾ fece la sintesi dell'ioduro di argento che lo condusse per l'ossigeno = 16 al peso atomico dell'Iodio = 126,84. Nel 1859 Dumas ⁽³⁾ riprendendo le esperienze di Berzelius adottò il numero 126,59. Infine Stas ⁽⁴⁾ in seguito alle sue belle ricerche sui pesi atomici, trovò come media delle sue determinazioni (analisi dell'iodato di argento, analisi dell'ioduro di argento e sintesi dell'ioduro di argento) il numero 126,848. Poi il peso atomico dell'Iodio è stato calcolato da diversi scienziati secondo i dati dello Stas, e finalmente il numero 126,86 è stato ammesso dalla Commissione internazionale nel 1897. Senonchè in questi ultimi tre anni sono state pubblicate tre serie di determinazioni; l'una del Ladenburg ⁽⁵⁾, l'altra dello Scott ⁽⁶⁾, la terza del Baxter ⁽⁷⁾ le quali forniscono dei risultati di circa $\frac{1}{10}$ di unità superiori al numero suddetto. I metodi adottati dal Ladenburg sono due; l'uno consiste nel riscaldare l'ioduro di argento in una corrente di cloro fino a spostare completamente l'Iodio; egli ottenne in tal modo il numero 126,96. Nell'altro mediante la sintesi dell'ioduro di argento ottenne $I = 126,86$; Scott preparò pure sinteticamente l'ioduro di argento ed ottenne in due analisi i valori 126,96 e 126,98. L'argomento fu ripreso recentemente dal Baxter il quale dai rapporti $Ag : AgI$, $AgI : AgCl$, $Ag : I$, $AgBr : AgCl$, confermò come peso atomico dell'Iodio il numero 126,98.

A questo punto si trovava la questione quando io intrapresi le mie ricerche.

Già nel mio precedente lavoro ho indicato quali sono le condizioni le quali permettono di ottenere dei risultati attendibili per la determinazione del peso atomico di un elemento, mediante l'impiego della corrente elettrica. In sostanza si tratta di ricorrere alla disposizione di un voltmetro, e di determinare il peso di un elemento che può venire deposto da una data quantità di elettricità, col peso di Ag, deposto dalla stessa quantità di elettricità in un voltmetro campione, perchè come è noto per la legge di Faraday « la massa elettrica è sempre esattamente proporzionale alla massa degli ioni messi in libertà, e questi per masse elettriche uguali, stanno nel rapporto dei loro equivalenti chimici ».

(1) Millon, Ann. Chem. Ph., 9, 407, 1843.

(2) Marignac, Bibl. Genève, 46, 363, 1843.

(3) Dumas, Ann. Chem. Ph., 55, 163, 1859.

(4) Stass, *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels*. Hayez, Bruxelles, 1865.

(5) Ladenburg, Ber. t. XXXV, pag. 2275.

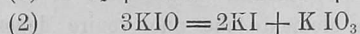
(6) Scott, Proc. chem. Soc. 18-112.

(7) Baxter, Proc. Amer. Acad., 40, 1904, 419 e Zeits. für. Anorg. Chem., 43, 14 e vol. 46, pag. 36.

La questione però si presentava alquanto più complessa per l'I, e diverse difficoltà sperimentali parvero a prima vista rendere impossibile tale determinazione. L'Iodio infatti (che fra i composti alogenati ha il potenziale più basso) per elettrolisi di una soluzione di un suo sale, si separa come elemento elettro negativo, all'anodo. Come si può qui fissare l'I? La prima soluzione che si può affacciare alla mente è quella di ricorrere al metodo già applicato dal Vortman per il dosaggio dell'I per via elettrolitica, impiegando cioè come anodo una lamina di Ag. Ora questo metodo sarebbe veramente molto comodo, se non presentasse alcuni inconvenienti che ho potuto constatare. Prima di tutto o l'ioduro di Ag è leggermente solubile nella soluzione dell'ioduro che si impiega come elettrolita, o una piccola quantità di Ag passa direttamente in soluzione, perchè sta il fatto che elettrolizzando dopo qualche tempo la soluzione stessa con elettrodi di Pt, si osserva deporsi dell'Ag al catodo. In secondo luogo, sotto l'azione della corrente l'anodo di Ag si trasforma parzialmente in perossido, per cui i risultati rimangono affetti da due errori di cui non è possibile nè sicuro valutare la portata.

Si può ricorrere allora alla determinazione dell'iodio per via volumetrica. Ma io ho detto già nel mio precedente lavoro, che per ottenere dei risultati concordanti è necessario che la concentrazione ionica nella soluzione si mantenga presso a poco costante; è necessario dunque circondare il catodo di uno strato di Iodio metallico, sufficiente per reagire coll'idrato del metallo che si va formando.

Dirò subito che il sale che meglio si presta ad essere impiegato è l'ioduro potassico. Ora è noto che il K che si porta al catodo, forma coll'acqua idrato potassico. Ma l'idrato potassico reagisce coll'Iodio libero, per dare in ultima analisi dell'ioduro potassico e dell'iodato potassico

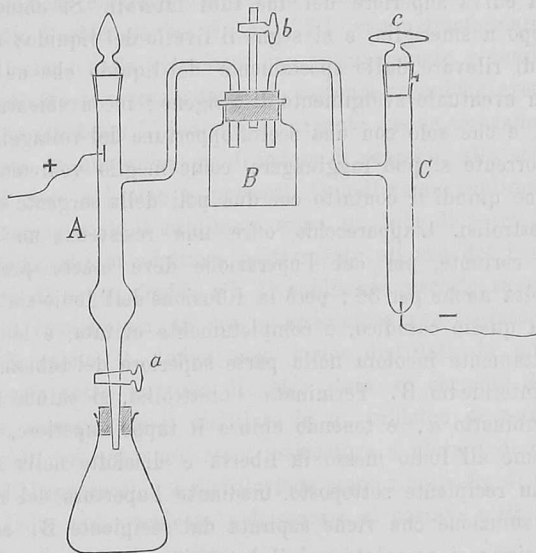


Ora, come si può separare questo Iodio che noi aggiungiamo al catodo da quello che si separa all'anodo, e come potremo impedire la loro reciproca diffusione dallo spazio anodico a quello catodico e viceversa? E come potremo ancora impedire che l'idrato K che si forma al catodo, giunga in contatto dell'Iodio separatosi all'anodo per reagire insieme?

L'esecuzione dell'esperienza richiedeva dunque una disposizione sperimentale tale da soddisfare a tutte queste diverse esigenze e credo di esservi riuscito col seguente piccolo apparecchio, che dopo innumerevoli modificazioni mi parve risolve bene il problema.

Due tubi di vetro (v. figura) dell'altezza di 15 cm. del diam. interno di 12 mm., e che si possono chiudere con tappo a smeriglio a chiusura perfetta, funzionano rispettivamente da spazio anodico e catodico. I due tubi sono messi in

comunicazione fra di loro mediante due tubicini piegati ad S del diam. interno di 4 mm., saldati a metà circa dell'altezza dei due tubi principali e terminanti in un recipiente intermedio chiuso da un turacciolo a tre fori. Attraverso il terzo foro del tappo passa un tubicino di vetro con rubinetto. Il tubo funzionante da anodo porta alla parte inferiore un ingrossamento e



termina con un rubinetto. La chiusura del tubo catodico viene fatta mediante un tappo cavo di vetro portante lateralmente un foro, cui corrisponde un foro simile praticato nella parete del tubo, in modo da permettere, o impedire a volontà, mediante un $\frac{1}{2}$ giro la comunicazione fra l'interno del tubo e l'esterno.

Gli elettrodi costituiti da due laminette di Pt, della superficie di 4 mm.² sono saldati ai due tubi, per l'anodo alla parte superiore alquanto al di sopra del tubo laterale, per il catodo sul fondo del tubo. Ho potuto constatare che questa disposizione per l'anodo è preferibile, perchè la diffusione è meglio impedita in quanto che l'Iodio che si separa all'anodo, tende in tal modo a raccogliersi alla parte inferiore del tubo, ricevendo come una spinta, mentre invece trovandosi l'elettrodo in basso, per la stessa spinta tende a salire attraverso al tubicino laterale.

Per procedere all'esperienza si opera nel seguente modo: Mediante un imbuto a collo lungo si introduce nello spazio catodico una certa quantità

di Iodio polverizzato, e vi si fissa con un piccolo batuffolo di lana di vetro, allo scopo di evitare che al sopravvenire della soluzione esso giunga a galleggiare alla superficie del liquido e quindi sciogliendosi favorisca la diffusione. Quindi si applica il tappo coll'avvertenza di mantenere i due fori coincidenti. Tenendo chiuso il rubinetto *b*, s'introduce nel tubo anodico la soluzione. Il riempimento avviene completamente, prima in A, poi in B, quindi nel tubo C; il livello nel liquido nei due tubi deve essere mantenuto alquanto al disotto della curva superiore dei due tubi laterali. Si chiude quindi il tubo A col tappo a smeriglio, e si segna il livello del liquido; questa chiusura permette di rilevare dallo spostamento del liquido che ne deriverebbe nell'interno, un eventuale svolgimento di ossigeno; inconveniente questo che si deve evitare, e che solo con una scelta opportuna del voltaggio e dell'intensità della corrente si può raggiungere, come meglio vedremo in seguito.

Si stabilisce quindi il contatto coi due poli della sorgente elettrica e si incomincia l'elettrolisi. L'apparecchio offre una resistenza un po' forte al passaggio della corrente, per cui l'operazione deve essere prolungata per 24 ore, e talvolta anche per 36; però la diffusione dell'Iodio sia dallo spazio anodico, che da quello catodico, è completamente evitata, e la soluzione si mantiene perfettamente incolore nella parte superiore dei tubicini laterali, e nel recipiente intermedio B. Terminata l'elettrolisi, si chiude il rubinetto *c*, si apre il rubinetto *a*, e tenendo chiuso il tappo superiore, si permette al liquido insieme all'Iodio messo in libertà e disciolto nella soluzione di discendere in un recipiente sottoposto, mediante l'apertura del rubinetto *b*. La parte della soluzione che viene aspirata dal recipiente B, serve al lavaggio del tubicino; si completa poi il lavaggio del tubo A, (togliendo il tappo superiore), con acqua distillata, con soluzione di ioduro, e quindi di nuovo con acqua, e si dosa subito l'Iodio messo in libertà mediante soluzione circa $\frac{N}{50}$ di iposolfito sodico.

Già ho esposto estesamente nell'altro mio lavoro citato quale sia la disposizione adottata per i voltometri ad argento di confronto, e le precauzioni e le correzioni di cui è necessario tener conto per ottenere dei risultati esatti, e rimando ad esso per le opportune dilucidazioni.

Ho preferito fra tutti gli ioduri, l'ioduro di potassio per la sua facile solubilità e per la relativa facilità con cui si può ottenere allo stato puro.

I materiali da me impiegati, Iodio, ioduro potassico, iposolfito di sodio, erano stati provveduti dalla casa Erba di Milano ed erano allo stato puro.

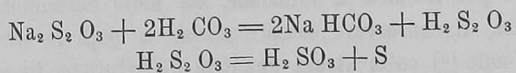
L'Iodio che doveva servirmi essenzialmente alla titolazione della soluzione di iposolfito sodico, richiese uno speciale trattamento. L'Iodio fornitomi dalla casa Erba venne disciolto in una soluzione concentrata di KI, e quindi distillato per la massima parte impiegando una storta e raccogliendo l'I in un recipiente raffreddato con acqua fredda. L'Iodio così ottenuto venne

trasformato in acido iodidrico, sospendendolo in acqua e facendo agire una corrente d'idrogeno solforato.

Quest'ultimo venne preparato per azione di acido solforico diluito sul solfuro di ferro, e venne lavato attraverso ad una serie di bottiglie di lavaggio. In questo modo l'ioduro di cianogeno eventualmente presente viene trasformato per azione dell' H_2S in acido cianico, acido iodidrico e zolfo. La soluzione venne bollita per breve tempo, quindi eliminato lo zolfo per filtrazione. La soluzione chiara venne ancora bollita per alcune ore allo scopo di eliminare tutto l'acido cianico. Infine l' HI venne trasformato in Iodio mediante distillazione della soluzione con permanganato potassico puro esente da cloro. Mediante il permanganato, le sostanze organiche eventualmente presenti, vengono ossidate. L'Iodio così ottenuto venne nuovamente e per due volte distillato da una soluzione di ioduro di potassio, allo scopo d'eliminare le tracce di cloro e bromo se presenti. Quindi venne sublimato due volte in un becher, raccogliendo il sublimato sopra un tubo di vetro forte portante a metà una bolla, che si adattava esattamente all'orlo del becher, e che veniva riempita di acqua fredda (1). Il sublimato raccolto su vetro di orologio veniva quindi lasciato per 48 ore in essiccatore non ingrassato, in presenza di cloruro di calcio (2). Infine esso venne distillato da una navicella di porcellana posta entro un tubo di vetro duro in corrente di aria perfettamente secca, raccogliendo il distillato in un tubicino di vetro duro che veniva conservato poi entro ad altro essiccatore a cloruro di calcio. Tutte le varie parti dell'apparecchio a distillazione erano riunite fra di loro a smeriglio.

Con l'Iodio così purificato e disseccato si passava a titolare la soluzione di iposolfito nel seguente modo:

La soluzione di iposolfito preparata circa $\frac{N}{50}$ con iposolfito Na purissimo, venne prima conservata per circa venti giorni nel buio, allo scopo di permettere che tutto l'acido carbonico contenuto nell'acqua distillata esercitasse quella decomposizione che è causa in principio di una rapida variazione di titolo della soluzione stessa. È noto infatti che l'acido carbonico reagisce coll'iposolfito Na nel seguente modo:

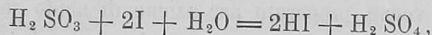


per cui il titolo va lentamente aumentando perchè l'acido solforoso che si

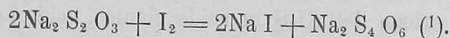
(1) Treadwel, Analytisch. Chem., III, Aufl., pag. 473.

(2) L'impiego dell' $H_2 SO_4$ è da evitarsi perchè l'I dopo qualche ora rimane inquinato di tale acido; il grasso dell'essiccatore viene facilmente intaccato dai vapori d'Iodio, con formazione di acido iodidrico, che può inquinare l'Iodio.

forma consuma più iodio che non la quantità di acido iposolforoso da cui esso deriva.



mentre con



In un piccolo tubo per pesata con tappo a smeriglio a perfetta chiusura, si introducono 2, 2,5 gr. di KI purissimo e $\frac{1}{2}$ cm³ di acqua distillata, si chiude e si pesa esattamente. Quindi si aggiungono gr. 0,35-0,45 di Iodio puro, si chiude e si pesa nuovamente. La differenza mi dà il peso di Iodio. L'Iodio si scioglie in tal modo quasi istantaneamente nella soluzione concentrata di ioduro di potassio. Si fa quindi cadere il tubo in un pallone di Erlenmayer, della capacità di circa 500 cm³ e contenente 200 cm³ di acqua distillata più un grammo di ioduro potassico. Si toglie il tappo al momento dell'introduzione, e si fa cadere dentro contemporaneamente al tubo. In questo modo ogni perdita di Iodio è evitata. Si fa quindi gocciolare entro al pallone la soluzione di iposolfito da una buretta di Baudin, fino ad ottenere una colorazione giallognola. Si aggiungono allora 2-3 cm³ di salda d'amido e si continua a far agire a goccia a goccia la soluzione di iposolfito fino a che la colorazione da bleu diventa ametista e poi sparisce completamente.

La salda d'amido venne preparata nel seguente modo (2): 5 gr. d'amido vennero triturati finemente e spappolati con pochissima acqua fredda. Si versò poi lentamente il miscuglio in un litro di acqua bollente contenuta in una capsula di porcellana. Si prolungò quindi per 2 minuti ancora l'ebollizione, si lasciò raffreddare e riposare per una notte. Si filtrò la soluzione in tanti tubi da saggio; i quali vennero collocati in bagno maria, e riscaldati per circa due ore, e chiusi quindi con ovatta sterilizzata, prima di toglierli dal bagno. In questo modo sterilizzata, la salda d'amido si conserva per lungo tempo e manifesta sempre la bellissima colorazione bleu come se preparata di fresco.

In queste titolazioni poi ebbi sempre l'avvertenza, sia nel caso dell'impiego dell'iodio per titolare la soluzione, sia nelle determinazioni di Iodio dopo l'elettrolisi, di conservare sempre presso a poco la stessa diluizione, perchè come è noto (3) colla stessa quantità di ioduro e diverse quantità di liquido possono essere richieste quantità diverse di Iodio per ottenere la colorazione bleu. Ad ogni determinazione poi facevo una titolazione di confronto

(1) La soluzione di iposolfito era conservata al buio, perchè altrimenti il suo titolo va poi continuamente diminuendo.

(2) Treadwel, l. cit.

(3) Treadwel, l. cit.

della soluzione di iposolfito, per constatare se il titolo di questa fosse rimasto costante.

Le pesate tanto per l'Ag come per l'I vennero sempre ridotte al vuoto. Per l'I assumendo come p. es. il numero 4,933 (2) venne introdotta per ogni grammo apparente la correzione $+ 0,000102$ gr.

L'ioduro potassico fornitomi dalla casa Erba era purissimo e non ebbe bisogno di speciali trattamenti. La concentrazione della soluzione da me impiegata fu ordinariamente al 10 %, ma ho potuto constatare, che anche variando entro larghi limiti la concentrazione, purchè non si raggiunga una diluizione eccessiva, i risultati non vengono punto influenzati (1).

Una speciale attenzione ha richiesto la determinazione del voltaggio opportuno, per evitare lo sviluppo di ossigeno all'anodo. Nelle condizioni del mio apparecchio questo non doveva oltrepassare i 6 Volt durante l'esperienza, (ordinariamente tre accumulatori) altrimenti si correva pericolo di avere sviluppo di ossigeno, e quindi si avevano risultati sensibilmente inferiori. L'intensità media di corrente impiegata fu di A: 0,005-0,002. Le pesate vennero eseguite con un'ottima bilancia Sartorius, a braccia corte della portata di 100 gr. e della sensibilità di $\frac{1}{20}$ di mmgr. Tutti i pesi vennero prima controllati. L'acqua era stata prima distillata in presenza di una soluzione alcalina di permanganato potassico, quindi ridistillata in alambicco di stagno, rifiutando le prime e le ultime porzioni.

Ogni determinazione richiedeva tre giorni, due circa per l'elettrolisi, l'altro per lavaggi, essiccazione, conservazione nel vuoto e pesate. Come si disse nel mio citato lavoro, tutti gli apparecchi erano diligentemente isolati dal tavolo di lavoro, ed i due voltametri ad Ag, e l'apparecchio di elettrolisi erano riuniti in serie mediante fili aerei dal serrafilo di partenza a quello di arrivo della corrente dal quadro distributore dell'elettricità.

Nella seguente tabella riporto i risultati delle determinazioni eseguite.

(1) Ladenburg, Ber. Deut. chem. Gesell. 35, 1256.

Numero	Durata in ore	Argento deposto nel I voltmetro	Argento deposto nel II voltmetro	Media Ag corretta nel vuoto e per l'acqua madre	Peso del- l'Iodio cor- retto nel vuoto	Peso atomico dell'Iodio in rapporto all'Ag = 107,93	Medie parziali	Media finale
1	8 ¹ / ₂	0,18055	0,18060	0,18054	0,21230	126,92	126,886	126,89
2	8	0,2137	0,2136	0,21360	0,251309	126,98		
3	16	0,2311	0,2310	0,23103	0,27181	126,90		
4	16	0,2403	0,2399	0,24005	0,28213	126,85		
5	9 ¹ / ₂	0,15460	0,15455	0,15454	0,18167	126,85		
6	16	0,25985	0,25965	0,2597	0,30515	126,82		
7	9 ¹ / ₂	0,1623	0,16235	0,16229	0,19080	126,89	126,903	
8	22	0,30095	0,30115	0,300988	0,35411	126,98		
9	11	0,2682	0,2683	0,26819	0,31528	126,88		
10	"	0,25885	0,2588	0,25877	0,30425	126,90	126,881	
11	16	0,2444	0,24415	0,24422	0,28703	126,85		
12	9	0,20835	0,2085	0,20838	0,24516	126,92	126,881	
13	16	0,25055	0,2505	0,25047	0,29445	126,88		
14	"	0,2028	0,2026	0,20266	0,23826	126,89	126,890	
15	9	0,18315	0,18325	0,18316	0,21533	126,89		
16	24	0,37285	0,37285	0,37278	0,43809	126,84	126,890	
17	20	0,28225	0,2823	0,28221	0,33207	126,90		
18	22	0,2584	0,2582	0,2582	0,30356	126,89	126,890	
19	36	0,3397	0,3397	0,33963	0,39923	126,88		
20	"	0,3349	0,3346	0,33461	0,39345	126,91	126,890	
21	"	0,3362	0,33595	0,3360	0,39502	126,89		
22	34	0,3704	0,37025	0,37025	0,43526	126,88	126,890	
23	31	0,3084	0,3084	0,30824	0,36233	126,87		
24	36	0,36395	0,3640	0,36390	0,42789	126,91		

Discussione dei risultati ottenuti.

Dalla tabella riportata nella pagina precedente si deduce come media aritmetica delle determinazioni il numero 126,89 ($0 = 16$) come peso atomico dell' Iodio.

Nel fare tale media io ho creduto più opportuno sommare i singoli valori dei pesi atomici ottenuti e dividere il numero finale per il numero delle esperienze, anzichè sommare le quantità di Ag e di I trovate in ogni singola esperienza e stabilire il rapporto fra le somme ottenute. A quest'ultimo si-

stema si attennero Lothar Meyer e il Seubert ⁽¹⁾ nei loro calcoli ritenendolo più sicuro del primo, poichè le determinazioni eseguite con maggior quantità di materia e quindi presumibilmente più esatte vengono ad avere una preponderanza nel calcolo. Ma il Clarke ⁽²⁾ non trova del tutto giustificato quest'ultimo metodo di calcolo, perchè gli errori probabili dovuti alle pesate diminuiscono è vero proporzionalmente con l'aumentare della sostanza, ma sono in realtà piccolissimi con gli apparecchi moderni, mentre assai maggiori sono quelli dovuti a cause diverse; perchè p. es. anche le minime tracce di impurezze contenute nelle sostanze impiegate vengono ad aumentare in tal caso la portata della loro influenza. La media ordinaria quindi di una serie di osservazioni, con la sua misura di concordanza, cioè l'errore probabile, val meglio ⁽³⁾ del numero ottenuto calcolando come il Lothar Meyer e il Seubert.

Il tentativo però di potere con questo metodo arrivare ad un peso atomico dell'Iodio superiore a quello del Tellurio è dunque completamente fallito, ed un'altra prova è quindi venuta ad avvalorare la grave obiezione che con tale elemento viene fatta alla classificazione del Mendeleeff. Non solo, ma anzi il risultato delle mie esperienze mi condurrebbe a ridurre di circa $\frac{1}{10}$ di unità il valore trovato dagli ultimi sperimentatori (126,98), per avvicinarmi invece ancora una volta al numero dedotto dalle esperienze classiche dello Stas. Quantunque non si possa escludere in modo assoluto che qualche errore si sia fatto strada ad onta delle delicate precauzioni prese, nei valori ottenuti dallo Stas, sembra però assai probabile che questo errore sia di grande entità quando si rifletta alla straordinaria abilità e pertinacia dell'esperimentatore, e alle numerose e severe verifiche a cui un tal valore era stato sottoposto prima che gli ultimi sperimentatori, il Ladenburg, lo Scott ed il Baxter arrivassero in seguito alle loro determinazioni all' $I = 126,98$.

Inoltre il fatto che tali scienziati hanno dovuto riferirsi nel loro calcolo, come fece lo Stas, oltre che al peso atomico dell'Ag, a quello del cloro e del bromo, non rende improbabile che un piccolo errore da cui possono essere affetti i pesi atomici di tali elementi, determini un errore poi sul peso atomico dell'Iodio da quelli dedotti. D'altra parte uno studio accurato dei processi adottati da tali autori (non ostante la straordinaria difficoltà che presentano tutte le numerose operazioni di purificazione, lavaggio, filtrazione, essiccamento), non lascerebbe adito ad alcun dubbio che le precauzioni prese siano anche in questo caso tali da ritenere certo il loro risultato, e quindi che il numero dello Stas sia alquanto inferiore al vero; e ad avvalorare questa ipotesi più probabile concorre anche il fatto che le ultime determinazioni del

⁽¹⁾ *Die Atomgewichte der Elemente*, pag. 4.

⁽²⁾ *A recalculation of the atomic weights*, pag. 5.

⁽³⁾ Piccini, *Determinazione dei pesi atomici*. Enciclopedia chim., vol. I, pag. 317.

peso atomico del cloro, fatte dai signori Richard e Wells (¹) conducono a modificare il numero 35,45 ammesso fin qui, nel numero 35,473.

Ma d'altra parte non può sembrare non sintomatico il fatto che il Ladenburg mentre nella trasformazione dell'ioduro di argento in cloruro mediante il cloro gassoso ottiene $I = 126,96$, colla sintesi dell'ioduro di argento ottenga invece $I = 126,86$, numero analogo a quello ottenuto dal Marignac e Stas collo stesso metodo, numero infine che si avvicina di più a quello da me ottenuto 126,89. E mi pare che questo sia il procedimento analitico che meglio si presta ad essere messo in confronto col metodo elettrolitico da me impiegato, perchè anche nel mio caso il rapporto si fa semplicemente fra argento e Iodio.

Comunque sia, io non posso e non voglio escludere che delle piccole cause d'errore non possano avere influito sui miei risultati, e che il mio valore possa essere alquanto inferiore al vero. Non è improbabile infatti che io possa non avere avvertito un piccolissimo svolgimento di gas all'anodo, quantunque le precauzioni prese siano sufficienti per escluderlo, non è improbabile inoltre che la formazione d'una traccia minima di ipiodito e di iodato possa aver determinato una piccola causa d'errore, quantunque le ricerche analitiche di tali sostanze eseguite ogni volta nella soluzione anodica, ne abbiano sempre esclusa la presenza.

Non è improbabile infine che l'I si separi in minima parte anche allo stato di ione polivalente, ciò che del resto sembra poco verosimile.

Io propenderei quindi a ritenere dai risultati delle mie esperienze, come alquanto elevato il peso atomico dell'Iodio dedotto dai signori Ladenburg, Scott e Baxter, ed affermo d'altra parte con certezza che il peso atomico dell'Iodio non può essere inferiore a 126,89. In quanto che le eventuali piccole cause d'errore sarebbero nel mio caso sempre d'ordine sottrattivo, e quindi il valore 126,89 è il valore minimo che si deve adottare. Può darsi che ulteriori ricerche confermino questo mio modo di vedere. Del resto m'interessa far rilevare come i valori ottenuti con questo metodo concordino soddisfacentemente fra loro, in modo da permettere con esso la determinazione del peso atomico di un elemento, qualora naturalmente si possa escludere ogni causa d'errore.

Che se vogliamo spingerci poi anche nel campo delle applicazioni, mi pare che il piccolo apparecchio ideato per queste esperienze, di semplice e facile costruzione, potrebbe venire utilmente impiegato come voltmetro a titolazione di Iodio, per piccole e grandi intensità di corrente.

Riassumendo, le conclusioni che si possono trarre dal presente lavoro sono le seguenti :

1) Il peso atomico dell'Iodio determinato in base alla legge di Faraday sarebbe $= 126,89$ ($O = 16$).

(¹) Richard e Wells, Publication of the Carnegie Institution, n° 28, (1905).

2) L'Iodio nelle soluzioni di ioduri si comporta sempre come ione monovalente.

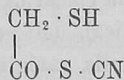
3) L'apparecchio impiegato in queste determinazioni può venire adottato come voltmetro a titolazione di Iodio fino a tanto che non si abbia svolgimento di ossigeno. Ad un equivalente di Iodio (126,89) corrispondono 96537 Coulomb.

Chimica. — *Eterificazione del γ -piridone con diazoidrocaburi grassi.* Nota di A. PERATONER ed E. AZZARELLO, presentata dal Socio E. PATERNO.

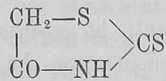
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Prodotti di condensazione dell'acido rodanicico colle aldeidi.* Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Nencki nel 1877 ⁽¹⁾ facendo reagire insieme acido monocloracetico e solfocianato ammonico ottenne un composto, che chiamò *acido rodanicico*, della formula $C_3H_3S_2NO$ al quale, specialmente in base alla sua decomposizione, per azione degli alcali, in acido solfocianico e acido tioglicolico ⁽²⁾ assegnò la formula strutturale



Studi ulteriori di Liebermann e Lange ⁽³⁾ attribuirono a questa sostanza, per la sua analogia colle tioidantoine e coi tiouretani, la formula



formula che fu poi dimostrata definitivamente dalle tre eleganti sintesi che Miolati ⁽⁴⁾ fece di questo composto.

Nel corso delle sue ricerche su questa sostanza per stabilirne la costituzione, prima che essa fosse dimostrata da Miolati, Nencki notò che l'acido

⁽¹⁾ Nencki, J. für prak. Ch. (2) 16, 1.

⁽²⁾ Nencki, B. 17, 2279.

⁽³⁾ Liebermann e Lange, B. 12, 1594.

⁽⁴⁾ Miolati, A. 262, 82.