

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica-fisica — *Sul peso molecolare e sul potere rifrangente dell'acqua ossigenata* (1). Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

Peso molecolare dell'acqua ossigenata.

« Intorno all'acqua ossigenata o biossido d'idrogeno si è molto lavorato in questi ultimi anni; ma riguardo al suo peso molecolare ben poco ancora è stato fatto.

« Dai risultati analitici già dati dal suo scopritore, il Thénard, si sapeva che questa sostanza conteneva una quantità doppia di ossigeno dell'acqua comune e che perciò la sua formola in equivalenti era H O_2 . Questa formola poi nel sistema attuale dei pesi atomici divenne $\text{H}_2 \text{O}_2$, considerando veramente il composto come acqua ossigenata $\text{H}_2 \text{O} + \text{O}$.

« La formola più semplice sarebbe H O , ma questa in generale si escludeva stante la poca volatilità ed in considerazione di alcune reazioni che l'acqua ossigenata presenta. Gli autori più rigorosi (2) si limitano a dare all'acqua ossigenata la formola $(\text{H O})_n$ senza pronunciarsi sul valore di n .

« La facilità con la quale l'acqua ossigenata si scompone non permetteva di determinarne la densità di vapore e quindi il suo peso molecolare.

« Fra i metodi, per stabilire questo peso molecolare, dei quali la scienza si è arricchita in questi ultimi anni, quello che meglio si presta per risolvere il problema è certo il metodo crioscopico. G. Tammann (3) servendosi appunto di esso fece delle ricerche con le quali giunse alla conclusione che all'acqua ossigenata spettasse la formola $\text{H}_4 \text{O}_4$.

« Il modo strano con il quale egli arrivò a questa conclusione, dati i suoi risultati sperimentali, mi spinse a rifare le osservazioni, circondandomi di tutte quelle precauzioni che credetti necessarie per evitare le cause d'errore dovute alla grande facilità di scomposizione dell'acqua ossigenata.

« Le soluzioni acquose di acqua ossigenata delle quali mi servii, o provengono dalla purificazione di quella già abbastanza pura del commercio, o vennero preparate dal biossido di bario e anidride carbonica e ulteriormente purificate. Dopo essermi accertato dell'assenza assoluta di acido cloridrico e cloruri precipitai l'acido carbonico o solforico insieme con poca allumina per mezzo dell'idrato di barite e eliminai le ultime tracce di idrato di bario con la corrispondente quantità di acido solforico.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Richter-Piccini, pag. 92, edizione 1889.

(3) Zeitschrift für physikalische Chemie IV, 1889, pag. 441.

- L'acqua ossigenata così ottenuta era perfettamente neutra non conteneva nè cloruri, nè solfati, nè acido carbonico, nè barite e non lasciava residuo fisso. Venne concentrata dove occorreva sia congelandola e usando la porzione rimasta liquida come propone Hanriot (1), sia al solito nel vuoto sull'acido solforico.

- Le determinazioni d'abbassamento del punto di congelazione vennero fatte con l'apparecchio e col termometro del Bekmann, usando una spirale di vetro per agitatore, perchè il platino provoca una scomposizione dell'acqua ossigenata per catalisi (2).

- L'abbassamento termometrico è sempre la media, per lo meno, di tre determinazioni non mai più distanti fra loro di un centesimo di grado.

- Per ogni concentrazione feci due e talvolta tre determinazioni quantitative, cioè, prima e dopo il congelamento.

- Queste determinazioni vennero fatte pesando ogni volta la quantità di soluzione sulla quale si operava e titolando poi per mezzo del permanganato.

- I numeri ottenuti furono sempre o concordanti del tutto fra loro o differenti solo nei limiti degli errori d'osservazione: in questi casi si prese la media.

gr. di acqua ossigenata in 100 gr. d'acqua	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per H ₂ O ₂
0.199	0.12	0.603	20.50
0.337	0.20	0.593	20.16
0.382	0.235	0.615	20,91
0.452	0.265	0.586	19,92
0.659	0.39	0.591	20,09
0.662	0.40	0.604	20,53
0.876	0.50	0.570	19,38
1.139	0.65	0.570	19,38
1.554	0.905	0.582	19,78
2.338	1.35	0.577	19,61
3.240	1,84	0.567	19,27
3.295	1.88	0.570	19,38

(1) Bull. Soc. Chim., anno 1885, XLIII, pag. 468.

(2) A questo riguardo giova ricordare che A. Piccini nella determinazione dell'ossigeno antozonico a mezzo del permanganato nei fluossipermodati osserva: che usando recipienti di platino si hanno numeri sempre più piccoli, e tanto più quanto maggiore (per un dato peso di sostanza) è il volume del liquido, ossia quanto maggiore è la superficie del metallo bagnato (A. Piccini: *Azione dell'acqua ossigenata sopra alcuni fluossisali e fluosali*. Ricerche dell'Istituto chimico di Roma. Anno 1990-91 pag. 56).

« Dai risultati sopra esposti si vede, come anzichè la formola H_4O_4 , all'acqua ossigenata spetti la formola H_2O_2 , perchè l'abbassamento molecolare nei limiti di concentrazione da me sperimentati corrisponde abbastanza bene al teorico, tenuto conto delle difficoltà dovute alla facilità di scomposizione, e delle oscillazioni che molte sostanze mostrano intorno al valore teorico dell'abbassamento molecolare.

« Ben diversi sono i risultati che ottenne G. Tammann. Egli sperimentò sopra otto soluzioni di concentrazioni tali che erano comprese fra 0,295 e 1,331 e trovò che i coefficienti d'abbassamento variavano tra 0,370 per la prima e 0,590 per l'ultima.

« Evidentemente da queste esperienze non si potrebbe dedurre alcuna conclusione sia in favore della formola H_2O_2 sia in favore di quella H_4O_4 .

« Infatti per la concentrazione minore si avrebbe un abbassamento molecolare di 12,58 e per la concentrazione massima di 20,06 per la formola H_2O_2 : per la formola doppia naturalmente abbassamenti molecolari doppi cioè 25,16 e 40,12.

« Però se qualche cosa si volesse dedurre sembrerebbe anzi che venisse in appoggio alla formola H_2O_2 .

« Ecco invece come il Tammann giunse alla sua conclusione: trovò che le variazioni del coefficiente d'abbassamento non si potevano esprimere con una sola equazione, ma che se ne dovevano usar due; una per le soluzioni più diluite ed una per quelle più concentrate, la prima era $v = 0,258 + 1,395 n$, dove v rappresenta il coefficiente d'abbassamento e n il numero delle molecole per 1000 gr. d'acqua; la seconda $v = 0,440 + 0,385 n$.

« Le due rette rappresentate dalle due equazioni si incontrerebbero per una concentrazione $n = 0,18$.

« Prendendo l'equazione relativa alle soluzioni più diluite per $n = 0$ ossia per una diluizione infinitamente grande si avrebbe $v = 0,258$. Il Tammann considera questo valore come il vero coefficiente d'abbassamento dell'acqua ossigenata in soluzione diluita; e poichè moltiplicando 0,258 per il peso molecolare corrispondente alla formola H_2O_2 si avrebbe 8,79, metà circa dell'abbassamento teorico, così concluse che l'acqua ossigenata ha la formola H_4O_4 .

« Questo modo di calcolare il coefficiente d'abbassamento per estrapolazione mi sembra strano, e non è a mia conoscenza che sia stato mai usato quando le differenze nei valori trovati sperimentalmente sono così forti; aggiungasi poi che il comportamento dell'acqua ossigenata nelle esperienze di Tammann sarebbe molto singolare, visto che il coefficiente d'abbassamento andrebbe scemando con la diluizione o in altri termini con l'aumentare della diluizione si farebbe maggiore la complessità molecolare, mentre accade sempre il contrario.

« Invece, come io ho esposto, salvo qualche piccola irregolarità il coefficiente d'abbassamento si mantiene abbastanza costante e accennerebbe piut-

tosto a diminuire con l'aumentare della concentrazione e coincide quasi con quello che si deduce dalle ultime determinazioni di Tammann, per le quali egli trovò 0,564 e 0,590 per le concentrazioni rispettivamente di 1,080 e 1,331.

• Non saprei spiegare le differenze notevoli che Tammann ha trovato per le soluzioni più diluite, a meno che egli non avesse usato di diluire volumetricamente una soluzione più concentrata senza accertarsi volta per volta del percentuale; nel qual caso è possibile che nelle manipolazioni la concentrazione sia diminuita e gli errori per quanto piccoli con l'aumentare della diluizione si sarebbero resi sempre più sensibili sul risultato finale. Potrebbe anche darsi che il Tammann avesse impiegato un agitatore in platino o avesse fatto i dosaggi in recipienti di platino.

Potere rifrangente dell'acqua ossigenata.

• È noto che i polimeri hanno ordinariamente un potere rifrangente che va facendosi di mano in mano più elevato col crescere della condensazione molecolare: volli perciò vedere se l'acqua ossigenata corrispondesse alla somma del potere rifrangente dell'acqua comune più quello dell'ossigeno, confermando così per altra via e per soluzioni più concentrate il comportamento crioscopico.

• Ho determinato il potere rifrangente servendomi del metodo delle minime deviazioni prismatiche e facendo uso di uno spettrometro di J. Eiss di Vienna che il prof. Battelli mise gentilmente a disposizione di questo Istituto: questo strumento permette di far letture con la approssimazione di 10''.

• Non avendo a mia disposizione un prisma per temperatura costante, dovetti accontentarmi di sperimentare alla temperatura ambiente e perciò non potei spingere la concentrazione oltre il 25 per 100 in causa della scomposizione che sopravveniva nelle diverse manipolazioni. Gli indici di rifrazione furono determinati rispetto alle righe $\alpha - \beta - \gamma$ dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio.

• I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4°; le pesate furono ridotte al vuoto.

• Il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata fu dedotto da quello delle sue soluzioni mediante la nota equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100 - p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta (rispetto alla formola n o n^2), R' è quella corrispondente alla soluzione, R'' quella del solvente, p il percentuale della sostanza disciolta.

gr. di H ₂ O ₂ in 100 di soluzione	Temperatura	d_4^t	μ_{H_2}	μ_D	$\mu_{H_2^2}$	$\mu_{H_2^1}$	(soluzione) $\frac{\mu_{H_2} - 1}{d}$	(acqua ossig.) $\frac{\mu_{H_2} - 1}{d}$	$P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{d}$	(soluzione) $\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d}$	(acqua ossigenata) $\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d}$	$P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d}$	Dispersione secondo Gladstone $\frac{\mu_{H_2} - \mu_{H_2^1}}{d}$
7.98	25.2°	1.02674	1.33560	1.33746	1.34162	1.34497	0.32686	0.27068	9.20	0.20176	0.16454	5.59	0.00852
11.85	25.3°	1.04625	1.34039	1.34228	1.34653	1.34973	0.32534	0.27781	9.44	0.20055	0.16751	5.70	0.00708
14.50	25.4°	1.05009	1.34027	1.34197	1.34601	1.34859	0.32404	0.27869	9.47	0.19975	0.16882	5.74	0.00710
25.10	25.2°	1.09438	1.34754	1.34967	1.35396	1.35792	0.31757	0.27530	9.36	0.19536	0.16661	5.66	0.00824

Valore medio di $P \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 9.42$
 " " " $P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 5.70$
 " " " $P \frac{\mu_{H_2} - \mu_{H_2^1}}{d} = 0.00747$ } dedotti dalle tre ultime esperienze.

« Prendendo principalmente in considerazione, come più attendibili, i dati che si riferiscono alle tre soluzioni più concentrate si vede che il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata resta presso a poco costante col variare della concentrazione; le variazioni che pure giungono a due unità nella terza decimale non sembrano seguire alcuna legge; tali variazioni che, pure essendo assai forti, rientrano in quelle ammesse come dovute ad errori d'osservazione dipendono probabilmente dalla natura della sostanza che si decompone con molta facilità essendosi operato a temperatura non tanto bassa. Ad ogni modo tanto per la formola n che per la formola n^2 si hanno per la rifrazione molecolare numeri vicinissimi tra di loro.

« Per la formola n se dal valore dell'acqua ossigenata togliamo quello dell'acqua (5.96 secondo Brühl) noi abbiamo il numero 3.46 che corrisponde assai bene con la rifrazione atomica dell'ossigeno così detto aldeidico.

« Per la formola n^2 da 5.70 togliendo 3.69 (potere rifrangente molecolare dell'acqua) si ha il numero 2.01 valore che è compreso tra 1.58 (ossigeno alcoolico) e 2.34 (ossigeno aldeidico).

« Anche qui le due formole sembrano non condurre agli stessi risultati; come del rimanente accade per l'acqua: per l'acqua il valore calcolato della rifrazione molecolare sarebbe secondo la formola n 5.40, mentre quello trovato sperimentalmente è 5.96; per l'acqua ossigenata il valore calcolato sarebbe 8.2 men- il trovato è 9.42; c'è dunque un perfetto parallelismo.

« Tanto per l'acqua come per l'acqua ossigenata si avrebbe un perfetto accordo per la formola n mettendo in calcolo il valore dell'ossigeno aldeidico invece di quello alcoolico

acqua		acqua ossigenata	
Potere rifrangente	molecolare	Potere rifrangente	molecolare
calcolato H_2O''	trovato	calcolato H_2O_2''	trovato
6.00	5.96	9.40	9.42

« Per la formola n^2 il potere rifrangente molecolare dell'acqua coinciderebbe col valore calcolato adottando la rifrazione atomica dell'ossigeno così detto alcoolico, mentre per l'acqua ossigenata l'accordo non sarebbe così soddisfacente pur essendo sempre migliore che mettendo in calcolo l'ossigeno aldeidico (valore calcolato 6.76)

acqua		acqua ossigenata	
Potere rifrangente	molecolare	Potere rifrangente	molecolare
calcolato H_2O'	trovato	calcolato H_2O_2'	trovato
3.66	3.69	5.24	5.70

« Da tutto quanto ho esposto mi sembra che si possa concludere che l'acqua ossigenata si comporta otticamente come la somma di acqua ed ossigeno.

« Attenendosi ai dati forniti dalla formola n sembrerebbe che il valore dell'ossigeno fosse lo stesso nei due composti; acqua e acqua ossigenata; e cioè otticamente diverso da quello che dovrebbe corrispondere alle formole generalmente ammesse. Il valore però che si attribuisce a questo ossigeno è stato esclusivamente dedotto dallo studio dei composti organici e da un numero limitato di esperienze.

« La dispersione specifica dell'acqua ossigenata $\left(\frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d} = 0.00747\right)$

è minore di quella dell'acqua $\frac{\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O_2}}{d} = 0.00929$. Da questi dati si calcolerebbe 0.0867 la dispersione atomica dell'ossigeno: il Gladstone aveva trovato $\frac{(\mu_n - \mu_\lambda)}{d} = 0.18$ per la dispersione atomica dell'ossigeno aldeidico e 0.10 per quella dell'ossigeno alcoolico.

« Esaminai anche lo spettro d'assorbimento della soluzione eterea della sostanza colorante azzurra che si forma per azione dell'acqua ossigenata sull'acido cromico e che H. Moissan dimostrò non essere, come prima si credeva CrO_4 , ma piuttosto un composto di acido cromico e acqua ossigenata $CrO_3 \cdot H_2O_2$, (1). Usai soluzioni di varia concentrazione.

« Nello spettro si nota una banda d'assorbimento tre $\lambda = 6,265$ e $\lambda = 5,380$ con sfumature assai sensibili che vanno dall'arancione all'azzurro, il massimo d'intensità si trova tra $\lambda = 6,046$ e $\lambda = 5,617$ ».

(1) Jahresbericht ecc. Anno 1883 p. 373.