

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

« Come è noto l'indice di refrazione dello zolfo è circa 2; cosicchè i valori del Boltzmann e quelli avuti dalle presenti ricerche per la costante dielettrica dello zolfo sono anche quelli che più si avvicinano per soddisfare la nota relazione del Maxwell ».

Chimica-fisica. — Sul peso molecolare della metaldeide⁽¹⁾.
Nota di F. ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« La metaldeide è certo un polimero dell'aldeide e nei trattati antecedenti al 1882 si trova questo composto segnato con la formola indeterminata $(C_2 H_4 O)_n$, appunto perchè fino a quell'epoca non si sapeva quante molecole di aldeide si fossero condensate per formare la metaldeide.

« Già prima del 1882 alcuni scienziati si erano occupati di determinarne la grandezza molecolare mediante la densità del vapore; così Liebig, poi Hofmann⁽²⁾, poi Kekulé e Zineke⁽³⁾, ma non giunsero a risultati soddisfacenti, stante la decomposizione più o meno forte delle metaldeide in aldeide ordinaria.

« Nel 1882 Hanriot et Oeconomides⁽⁴⁾ fecero nuove esperienze, in base alle quali si credettero autorizzati di proporre per la metaldeide la stessa formola che per la paraldeide $(C_2 H_4 O)_3$. Essi determinarono la densità di vapore della metaldeide col metodo di Dumas e col metodo di Hofmann; cercarono di tener conto della quantità d'aldeide prodottasi per la decomposizione della metaldeide, calcolarono indirettamente la densità del vapor della metaldeide rimasta inalterata, e giunsero così alla formola $(C_2 H_4 O)_3$.

« I numeri ottenuti dagli autori suaccennati lasciano veramente assai a desiderare, come essi stessi riconoscono: l'influenza delle cause d'errore nelle loro esperienze, eseguite naturalmente su piccolissima quantità di sostanza, è assai rilevante. Aggiungo poi che non vi è la certezza, che, durante il riscaldamento, le proporzioni relative dell'aldeide e della metaldeide fossero le stesse che a esperienza finita; ci troviamo qui probabilmente davanti ad uno dei tanti casi di equilibrio delle sostanze polimere e allotropiche, e la proporzione, può darsi, variò col variare della temperatura e della pressione; nè può escludersi, che durante il riscaldamento si formi anche della paraldeide od altri prodotti.

« Malgrado queste considerazioni la formola proposta da Hanriot et Oeconomides fu adottata da molti autori; così si trova nel trattato del Beilstein⁽⁵⁾

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

(2) Berl. Ber. III, pag. 590. Anno 1870.

(3) Liebig's, Annalen. T. CLXII, pag. 147. Anno 1872.

(4) Annales de Chimie et de Physique⁽⁵⁾. T. XXV, pag. 226, ann. 1882.

(5) Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*. T. I, pag. 750, 2^a edizione.

e in quello di Victor Meyer e Jacobsen (1). Anzi questi autori dicono che, essendo la paraldeide e la metaldeide della stessa grandezza molecolare, la loro isomeria non si può spiegare che ricorrendo alle formole nello spazio.

« Mosso da queste considerazioni cercai di determinare il peso molecolare della metaldeide col metodo crioscopico e con quello ebulliscopico, metodi che permettono di operare a temperature assai basse e di evitare quindi una decomposizione della metaldeide: pur troppo però la metaldeide non si presta molto per queste ricerche stante la sua poca solubilità nei diversi solventi. In questa Nota espongo i risultati delle esperienze da me fatte.

« La metaldeide, come è noto, è una sostanza, che cristallizza in aghi finissimi bianchi, o in prismi tetragoni, che sublimano a 115°, senza fondere. Essa è insolubile nell'acqua; nell'etere bollente si scioglie nelle proporzioni di 0,5 %, accennando ad una debole scomposizione, che si rende palese dall'odore di aldeide, che si mette in libertà. Nell'alcool bollente si scioglie in proporzione di 1,8 % ed in questo solvente si nota appena la formazione di aldeide; è tanto piccola, che si può nelle esperienze non tenerne conto. Si può dire quasi insolubile nell'acido acetico, nella nitrobenzina, nel bromuro di etilene bollenti. Nella benzina bollente si scioglie circa in proporzione di 0,2 %. I solventi migliori della metaldeide sono il cloroformio ed il fenolo.

« Il fenolo a 42°-45° scioglie più del 4 % di metaldeide senza che questa dia segno di decomposizione.

« Nel cloroformio si scioglie bene in proporzione del 3 %, nè si scompone qualora si trovi in soluzioni diluite, mentre col crescere della concentrazione la scomposizione della metaldeide si fa sempre più forte.

« Hanriot ed Oeconomides mostrarono nella loro Nota (2) come si scompone la metaldeide quasi totalmente nel cloroformio. Io volli rifare l'esperienza da loro accennata, per vedere se, nelle condizioni in cui si eseguivano ordinariamente le esperienze ebullioscopiche, la decomposizione era tale da impedire l'uso del cloroformio come solvente. Presi, come Hanriot et Oeconomides, gr. 3,9512 di metaldeide e grammi 93 di cloroformio e riscaldai a bagnomaria fino all'ebollizione, ma la sostanza non si sciolse completamente. Lasciai a sè e poi aggiunsi il cloroformio, che si era perduto durante l'ebollizione, e riscaldai di nuovo fino all'ebollizione. Poi lasciai raffreddare e col raffreddamento cominciò a cristallizzare la metaldeide, che erasi disciolta, in aghi finissimi, che si conservarono quasi completamente per due giorni. Misi poi la beuta contenente la suddetta soluzione sotto una campana e ridussi la pressione a 10 centimetri. A poco a poco il cloroformio si evaporò, e con esso una gran parte della metaldeide primitiva si scompose, lasciandomi un

(1) V. Meyer e P. Jacobson, *Lehrbuch der organischen Chemie*. T. I, pag. 407.

(2) Nota cit.

residuo di 0,9210 di metaldeide invece che di 0,037 trovato da Hauriot ed Oeconomides.

• Ripetei questa esperienza facendo evaporare la soluzione a pressione normale a 60°; prendendo grammi 3,9628 di metaldeide e 93 grammi di cloroformio, portai a secchezza e mi restò un residuo di grammi 2,2080 di metaldeide.

• Osservando l'andamento di tale scomposizione potei constatare, che la metaldeide va maggiormente scomponendosi col crescere della concentrazione delle soluzioni. Per assicurarmi d'un tal fatto, che poteva essermi utile nelle mie ulteriori ricerche, presi 0,9208 di metaldeide, che sciolsi in 169 grammi di cloroformio, pesai la beuta contenente detta soluzione, e poi feci bollire a refluxo, onde non aver perdite sensibili del solvente. L'apertura esterna del refrigerante, mediante un tubo, la misi in comunicazione con una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, avendo però la precauzione, che l'acqua che circolava nel refrigerante fosse fra i 20° e i 22°.

• Feci bollire per mezz'ora senza avere riduzione sensibile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

• Ripesai dopo raffreddamento completo ed ebbi una minima perdita di peso, circa 0,2 dovuta allo svaporamento del solvente, come mi assicurai con una esperienza fatta in bianco.

• Aggiunsi allora alla precedente soluzione grammi 1,1232 di metaldeide, feci bollire di nuovo nelle condizioni suaccennate e con questa concentrazione si manifestò nettamente una riduzione nella soluzione argentea, cioè c'era sviluppo d'aldeide.

• Da ciò dovetti concludere che la metaldeide in soluzione debole non si scompone affatto o pochissimo.

• In base a questo fatto mi servii anche di questo solvente nelle determinazioni del peso molecolare della metaldeide, facendo delle soluzioni di concentrazione relativamente piccola, affine di renderne la scomposizione trascurabile. I solventi di cui mi son servito per le mie esperienze sono l'alcool, l'etere, il cloroformio ed il fenolo.

• Coll'etere ottenni dei risultati molto discordanti per la poca solubilità, che ha la metaldeide in detto solvente; perciò non darò che i risultati ottenuti con gli altri tre.

• Per l'alcool e pel cloroformio determinai il punto d'ebollizione delle soluzioni servendomi dell'apparecchio e del termometro di Beckmann; per il fenolo determinai il punto di congelamento delle soluzioni servendomi pure dell'apparecchio e del termometro di Beckmann e come controllo del depressimetro di Eykman⁽¹⁾

⁽¹⁾ I. F. Eykman, *Zur kryoscopischen Molekulargewichtsbestimmung*. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IV, pag. 497, anno 1889.

« L'alcool è fra i vari solventi che si adoperano nelle ricerche ebulliscopiche uno dei migliori, ma nel caso attuale esso presenta l'inconveniente, che essendo da un lato assai piccolo l'innalzamento molecolare (11.5) ad esso relativo, e dall'altro essendo la metaldeide in esso poco solubile, ed avendo un peso molecolare elevato, gli innalzamenti termometrici sono assai piccoli, e non raggiungono nemmeno il decimo di grado; quindi gli errori sperimentali inevitabili influiscono molto sul risultato finale.

« In questo solvente si può ammettere che la metaldeide non si scomponga, poichè facendo quel che feci per il cloroformio, cioè facendo bollire una soluzione alcoolica di metaldeide in apparecchio a ricadere, non ebbi perdita di peso, nè ebbi riduzione apprezzabile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

« Ecco i risultati di alcune esperienze:

Punto d'ebullizione delle soluzioni alcooliche di metaldeide.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare
1.2742	0.03°	0.02355	11.40 per $(C_2H_4O)_{11}$
1.3296	0.075°	0.04348	11.48 " $(C_2H_4O)_6$
1.8035	0.06°	0.03316	11.70 " $(C_2H_4O)_8$
1.9725	0.053°	0.02656	11.81 " $(C_2H_4O)_{10}$

« Con questi dati non credo si possa concludere in modo preciso qual sia la vera formola, che spetta alla metaldeide; si può però asserire, che in soluzioni alcooliche il suo peso molecolare è assai più elevato, di quello corrispondente alla formola $(C_2H_4O)_3$.

« La formola non sembrerebbe di certo minore di $(C_2H_4O)_6$.

« Ho antecedentemente mostrato il comportamento del cloroformio verso la metaldeide. Il cloroformio, ch'io sempre usai nelle mie esperienze non era punto acido; acidità, che talvolta si ha per i lavaggi che ha subito precedentemente. Bolliva a 62,1°. L'innalzamento molecolare per il cloroformio è 36,6.

Punto d'ebullizione delle soluzioni cloroformiche di metaldeide.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare
0.9100	0.14°	0.1648	36.25 per $(C_2H_4O)_5$
1.2779	0.22°	0.1721	36.86 " $(C_2H_4O)_6$
1.2957	0.18°	0.1389	36.67 " $(C_2H_4O)_6$
1.7716	0.24°	0.1355	36.77 " $(C_2H_4O)_6$

Da queste esperienze si dedurrebbe, tenendo conto principalmente di quelle che si riferiscono alle soluzioni più concentrate, che la grandezza molecolare della metaldeide in soluzione nel cloroformio è $(C_2 H_4 O)_6$.

Il fenolo non agisce sulla metaldeide in modo da decomporla in aldeide, come il cloroformio; nondimeno in via generale è un solvente che si presta poco a queste determinazioni, essendovi poco accordo fra i valori che sperimentalmente si trovano in confronto di quelli calcolati, e nel caso speciale potendo esso agire sulla sostanza, malgrado non dia sviluppo d'aldeide, non essendo un solvente neutro, vero e proprio. Il valore per l'abbassamento molecolare per il fenolo è 77. Facendo alcune esperienze con sostanze già studiate da Eykman, io ottenni per l'acqua il numero 65,73 e per l'acido benzoico 71,51, valori che si accordano con quelli trovati da Eykman.

Punto di congelamento delle soluzioni fenoliche di metaldeide.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2 H_4 O)_3$	Abbassamento molecolare per $(C_2 H_4 O)_4$
1.5306	0.73°	0.4768	62.94	83.92
1.7856	0.80°	0.4479	59.12	76.83
1.8992	0.90°	0.4738	66.63	83.39
2.9478	1.34°	0.4545	59.99	79.99

L'esperienze in soluzioni fenoliche porterebbero alla formola $(C_2 H_5 O)_4$ o meglio ad una formola compresa fra $(C_2 H_4 O)_3$ e $(C_2 H_4 O)_4$.

In conclusione mi sembra di poter affermare che tanto in soluzione cloroformica quanto in soluzione alcoolica alla metaldeide spetta una formola o assai più complessa che alla paraldeide: invece le esperienze col fenolo porterebbero alla formola $(C_2 H_4 O)_3$ o al più alla formola $(C_2 H_4 O)_4$. È però assai probabile che il fenolo eserciti qui un'azione decomponente, pur senza ridurre la metaldeide in aldeide ordinaria; ed è del rimanente assai probabile che la complessità molecolare della metaldeide varii molto a seconda delle condizioni nelle quali si fanno le esperienze. È probabile che il composto solido che costituisce la metaldeide abbia una complessità molecolare assai grande, e che la sua molecola vada in alcune circostanze scindendosi in molecole più semplici, corrispondenti forse ad altri polimeri non ancora isolati e si stabiliscano così volta per volta dei casi speciali di equilibrio. Sarebbe forse utile di ripetere le esperienze di Hanriot e di Oeconomides facendo variare la quantità di sostanza che si riduce in vapore e le condizioni di temperatura e di pressione: probabilmente troveremmo formule diverse da quella da loro proposta.