

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Estratto dal vol. VIII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 10º. — Seduta del 19 novembre 1899.

23

SUL PESO MOLECOLARE DI ALCUNI ELEMENTI

E ALCUNI LORO DERIVATI

NOTA

DI

G. ODDO e E. SERRA



R O M A

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899



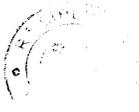
Chimica. — *Sul peso molecolare di alcuni elementi e alcuni loro derivati* (1). Nota di G. ODDO e E. SERRA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Esistono nella letteratura risultati ancora contraddittori sul peso molecolare che l'iodio e lo zolfo mostrano nelle soluzioni. Profittando dei solventi puri che abbiamo preparati per le nostre ricerche sulle cloroanidridi, abbiamo voluto anche noi ripetere alcune di quelle determinazioni e inoltre ne abbiamo eseguite altre su alcuni composti inorganici non ancora studiati in questo senso.

Raccogliamo in unica memoria i diversi risultati ottenuti.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Cagliari, settembre 1899.

dh



1. Iodio.

Parecchi chimici si sono occupati di determinare il peso molecolare dell'iodio in soluzione, sia col metodo crioscopico che col metodo ebullioscopico in solventi diversi.

I prof. Paternò e Nasini, che furono i primi a richiamare l'attenzione dei chimici nelle applicazioni del metodo crioscopico, in un lavoro pubblicato nel 1888 (1) dimostrarono che l'iodio in soluzione nel benzolo con tre concentrazioni che fecero variare da 0,5599 % a 2,053 %, dà degli abbassamenti nel punto di congelamento del solvente che non conducono alla formula I_2 , stabilita come peso molecolare dell'iodio allo stato di vapore, bensì ad una formola compresa tra I_2 e I ; invece in soluzione nell'acido acetico, solvente che meglio della benzina si presta a queste determinazioni, con concentrazioni che variavano da 0,4849 a 0,8707 % ottennero costantemente abbassamenti che corrispondono al peso molecolare I_2 .

Dopo questo lavoro, nel quale non sfugge ai due chimici italiani l'influenza che possono esercitare i solventi sulla grandezza molecolare delle sostanze disciolte, molte altre determinazioni si sono pubblicate, tendenti principalmente a dimostrare se l'iodio nelle soluzioni rosse, brune o violette mostra la medesima grandezza molecolare. Anzitutto Morris Loeb (2) nel 1888 per mezzo dell'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni credette aver dimostrato che le soluzioni diversamente colorate hanno peso molecolare diverso. Trovò egli difatti che le soluzioni violette in solfuro di carbonio danno in media il valore 303, il quale resta tra la molecola I_2 e I_3 e le soluzioni rossobrune in etere invece 507, che si accorda abbastanza con la formola I_4 .

Gautier e Charpy (3), avendo osservato nel 1890 che le soluzioni diversamente colorate dell'iodio si comportano in modo differente rispetto al mercurio che contiene piombo, e che col riscaldamento le brune diventano più violette e col raffreddamento le violette diventano più brune, pensarono anch'essi che le soluzioni violette dovessero contenere molecole più semplici delle soluzioni brune.

E. Beckmann pure nel 1890 (4) trovò invece col metodo ebullioscopico che la grandezza molecolare dell'iodio in etere (colorito bruno) ed in solfuro di carbonio bollente (colorito violetto) corrisponde sempre ad I_2 ed è indipendente dalla diluizione; credette quindi che il colorito diverso delle soluzioni, non potendosi spiegare con la grandezza molecolare, dovesse forse attribuirsi a composti che fa l'iodio coi solventi.

(1) Gazz. Chim. Ital. 1888, pag. 179.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Gesell. XXI (1888), pag. 583 Ref.

(3) Ibidem, XXIII (1890), pag. 135 e 757 Ref.

(4) Ibidem, XXIII (1890), pag. 139 Ref.

Anche I. Hertz ⁽¹⁾ quasi nello stesso tempo dimostrava che l'iodio in naftalina, alla quale comunica un colorito oscuro, col metodo crioscopico mostra la grandezza molecolare I_2 ; e Krüs e Thiele ⁽²⁾ nel 1894 sia col metodo di congelamento che con quello ebullioscopico confermavano le osservazioni di Beckmann ed adottavano la grandezza molecolare I^2 , ammettendo d'altra parte che l'iodio nelle soluzioni violette abbia la grandezza I^2 e in quelle brune $(I^2)^n$; però questi ultimi complessi molecolari non sono di tal natura da potere influire sui punti di congelamento o di ebollizione, ma si manifestano soltanto otticamente.

Finalmente Beckmann e Stock nel 1896 ⁽³⁾ si accinsero ad eseguire molte esperienze e osservarono che in p.xilene, bromuro di etilene, bromoformio, naftalina, acido acetico ed uretano col metodo di congelamento si ottiene il peso molecolare I^2 ; col benzolo si hanno pesi molecolari più elevati; però ritennero che ciò avvenisse perchè l'iodio col benzolo dà soluzioni solide, e se nel calcolo si tenesse conto di ciò, molto probabilmente per la soluzione benzolica solida si troverebbero pure valori per I_2 . I medesimi risultati credettero di avere ottenuto col metodo ebullioscopico in tetracloruro di carbonio, cloroformio, cloruro di etilene, benzina, alcool etilico, alcool metilico, metilale e acetone.

E diciamo credettero di avere ottenuto perchè mentre nelle esperienze ebullioscopiche, citate sopra, Beckmann calcolò il peso molecolare secondo la solita formola:

$$M = \frac{C \cdot K}{J}$$

e ottenne valori che oscillano in etere tra un minimo 236 (con la concentrazione 2,321 %) e un massimo 261 (con la concentrazione 15,95 %); e in solfuro di carbonio tra 266 (con la concentrazione 2,964 %) e 283 (con la concentrazione 12,98 %), in queste ultime ricerche invece Beckmann e Stock vollero tener conto della volatilità dell'iodio e calcolarono la grandezza molecolare secondo quest'altra formola:

$$m = \frac{(g_2 - g_1) F}{A}$$

nella quale

g_2 == concentrazione della soluzione;

g_1 == concentrazione del distillato per le diverse soluzioni;

F == costante ebullioscopica;

A == innalzamento del punto d'ebollizione.

⁽¹⁾ Ibidem, XXIII (1890), pag. 727 Ref.

⁽²⁾ Ibidem, XXVII, pag. 719 Ref.

⁽³⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, pag. 107.

E la correzione g che introducono raggiunge un altissimo valore. Ecco di fatti alcune delle tavole che gli Autori riportano e nelle quali segnano con l'espressione « molecola osservata » i valori trovati senza tener conto della volatilità dell'iodio e con « molecola corretta » viceversa quelli che sono stati calcolati con la formola precedente e che loro adottano nelle conclusioni: segneremo accanto la loro differenza.

In tetraclorometane (costante adottata = 48).

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Molecola		Differenza
		osservata	corretta	
1,040	0,135	370	233	137
2,075	0,273	365	230	135
3,904	0,501	374	236	138
6,001	0,754	382	241	141

In benzol (costante adottata 26,7).

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Molecola		Differenza
		osservata	corretta	
2,055	0,155	354	251	103
2,918	0,228	342	242	100
5,311	0,413	343	233	110
8,762	0,680	344	244	100
1,804	0,139	347	246	101
3,110	0,231	360	255	105
5,080	0,405	335	238	97

In alcool etilico (costante 11,5).

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Molecola		Differenza
		osservata	corretta	
3,217	0,108	342	241	101
6,650	0,229	334	235	99
9,533	0,332	330	233	97
11,850	0,408	334	235	99

Riconobbero inoltre che la differenza nel comportamento chimico delle soluzioni di iodio diversamente colorate, che Gautier e Charpy riscontrarono rispetto all'amalgama di piombo, è soltanto apparente e consiste nella diversa solubilità del cloruro mercurico nei diversi solventi.

Come si vede divergenze inesplicabili si sono avute anche nei risultati sperimentali. Credemmo quindi necessario ripetere alcune di queste determinazioni e specialmente quelle col metodo ebullioscopico, perchè ci ha colpito il valore elevato della correzione che Beckmann e Stock hanno introdotto, che talvolta oltrepassa la metà del peso molecolare corretto e che, se fosse

attendibile, dovrebbe usarsi anche nel computo delle determinazioni ebullioscopiche in etere e solfuro di carbonio eseguite da E. Beckmann.

L'iodio che s'impiegava veniva purificato per ripetute sublimazioni in presenza di un po' di ioduro di potassio. Ecco i risultati ottenuti:

1°) Col metodo ebullioscopico:

a) In tetraclorometane (soluz. violetta):

1^a SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
1,4078	0,194	382
2,1991	0,293	394
2,9871	0,402	391

2^a SERIE.

1,2672	0,170	392
2,3841	0,328	382
3,2671	0,448	383

b) In solfuro di carbonio (soluz. violetta):

1^a SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
1,1078	0,110	238
2,2396	0,210	252,6

2^a SERIE.

1,4818	0,138	239
6,4664	0,630	243

c) In benzolo (soluz. rossa):

1^a SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
6,8997	0,665	276
9,2496	0,903	273

2^a SERIE.

2,2387	0,215	278
4,1068	0,392	279

d) In alcool etilico (soluz. rosso bruna):

1^a SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
1,8488	0,080	265,7
10,1747	0,357	327

2^a SERIE.

3,5749	0,155	265
6,0837	0,254	275

Per I₂ si calcola p. m. = 253

I₃ " " = 379,5.

Non tenendo conto delle piccole differenze che si riscontrano in alcune di queste determinazioni, le quali non oltrepassano quelle che possono provenire dalla terza cifra decimale della temperatura e rientrano quindi nei limiti di errore sperimentale, le ricerche da noi eseguite dimostrano che l'iodio nelle soluzioni in tetraclorometano dà dei valori che si avvicinano di più a quelli che si richiedono per una molecola di tre atomi, per la quale si calcola p. m. 379,5. Se ciò è da ritenersi però poco probabile, si deve ammettere che in quelle soluzioni bollenti esista un miscuglio di molecole I₂ e I₃ con predominio anzi di queste ultime. Invece nelle soluzioni bollenti in solfuro di carbonio, alcool etilico e benzolo si hanno valori corrispondenti alle molecole di due atomi, e soltanto di poco inferiori pel primo e di poco superiori per gli altri due solventi.

È interessante notare che abbiamo ricavato questi valori *senza introdurre quella correzione che adottano Beckmann e Stock tenendo conto della volatilità dell'iodio*. Le nostre determinazioni coincidono quasi con quelle di loro per le soluzioni in solfuro di carbonio, differiscono di poco quelle in tetraclorometano, per il quale noi adottammo come costante ebullioscopica quella che si ricava dalla formola di Van't Hoff 52,6, e Beckmann e Stock 48; differiscono invece di molto le determinazioni in benzolo e alcool etilico.

Noi non sappiamo spiegare questa grande divergenza nei risultati sperimentali; siamo però convinti, per ripetute esperienze, che, se si ha la cura di mantenere un'ebollizione lenta durante la determinazione, 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.

2. Zolfo.

Non meno intensa che per l'iodio è stata e dura tuttavia la discussione sulla grandezza molecolare dello zolfo nelle soluzioni.

Anche per questo elemento le prime ricerche si debbono ai prof. Paternò e Nasini (l. c.) i quali trovarono in soluzione nel benzolo col metodo crioscopico e con due concentrazioni diverse: 0,8501 e 0,2599 % abbassamenti che conducono alla formola S₆.

Hertz (l. c.) in soluzione nella naftalina con lo stesso metodo trovò la molecola di otto atomi, e il medesimo risultato ottenne Beckmann col metodo ebullioscopico in soluzione nel solfuro di carbonio.

Guglielmo (1) col metodo dell'abbassamento della tensione di vapore nel solfuro di carbonio, impiegando un nuovo apparecchio, molto ingegnoso, sia a 0° che alla temperatura dell'ambiente 10-14°, ottenne dei valori per i quali rimane un po' d'incertezza, com'egli dice, se lo zolfo allo stato di soluzione abbia la molecola composta di 8 o 9 atomi. Osserva poi che le soluzioni più diluite farebbero credere ad una molecola di 8 atomi.

Ondorf e Terasse (2) in soluzione nel solfuro di carbonio ricavarono valori per S₈, mentre Arnstein e Meihuihen (3) trovarono che il peso molecolare dello zolfo, determinato sia a temperatura superiore che inferiore a quella in cui si trasforma da rombico in monoclino e fonde è S₈. Le ricerche furono eseguite in toluene, xilolo, naftalina e solfuro di carbonio.

Anche noi abbiamo voluto eseguire alcune determinazioni in tetraclorometano col metodo ebullioscopico.

Abbiamo impiegato un campione di zolfo, trovato in laboratorio, che era stato purificato per ripetute cristallizzazioni dal solfuro di carbonio. I cristallini venivano polverizzati finamente e riscaldati alla stufa ad aria tra 80 e 85°.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

1^a SERIE.

Concentrazione %	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
0,8621	0,183	248
1,6241	0,340	251
2,0414	0,408	258
3,5198	0,525	283

2^a SERIE.

1,0478	0,220	250,5
1,8250	0,374	254
3,3571	0,667	264,7

Per S₈ si calcola p. m. = 256

S₉ " " = 288.

Questi risultati dimostrano che la molecola dello zolfo nelle soluzioni bollenti di tetraclorometano risulta di 8 atomi sino alla concentrazione di circa il 3 %; a concentrazione superiore ci avviciniamo al limite di solubilità

(1) Atti della R. Accad. dei Lincei 1892, vol. I, 2° sem., pag. 210.

(2) Amer. Ch. I., I, 18, 173.

(3) Chim. Centr. 1898, II, pag. 1194.

dello zolfo nel solvente, che è di circa il 4,5 %, i risultati diventano poco concordanti e quindi poco attendibili.

3. *Pentacloruro di fosforo.*

Nessuna determinazione di peso molecolare in soluzione è stata pubblicata finora per questo composto.

Il pentacloruro di fosforo veniva preparato saturando con cloro il tricoloruro puro contenuto in un tubo a disseccare di Mitscherlich. Se si agita durante l'azione del cloro, in parte si ottiene attaccato alle pareti, ed in parte in polvere libera. Nel tubo medesimo veniva pesato e da questo versato nell'ebullioscopio. Usammo come solvente il tetraclorometano.

I risultati ottenuti concordano con la formola PCl_5 .

1^a SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
0,8734	0,210	219
6,4170	1,508	223

2^a SERIE.

1,2028	0,290	218
3,9228	0,960	215

Per PCl_5 si calcola p. m. = 208,5.

4. *Comportamento del protocloruro e del tricoloruro di iodio nelle soluzioni bollenti in tetraclorometano.*

Questi due cloruri di iodio nelle soluzioni in tetraclorometano, invece di farne innalzare il punto di ebollizione lo abbassano. Osservammo questo fenomeno prima nel monocloruro di iodio, e per interpretarlo ne cercammo la conferma nel tricoloruro.

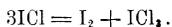
Protocloruro di iodio:

Concentrazione	Abbass. del punto d'eboll.
1,1645	0,116
3,4694	0,188
6,4351	0,603
7,2759	0,678

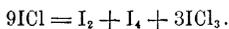
Tricoloruro di iodio:

Concentrazione	Abbass. del punto d'eboll.
2,2815	0,242
5,7513	0,682
9,8778	1,454

Le conoscenze che possediamo ci permettono d'interpretare il fenomeno. Per il tricoloruro di iodio infatti si poteva prevedere a priori che dovesse abbassare il punto di ebollizione del solvente che è a 78°,5, perchè esso sublima tra 70-75°. Per il protocloruro, quantunque bolla dissociandosi a 101°, avviene evidentemente in quelle condizioni di temperatura e diluizione la trasformazione



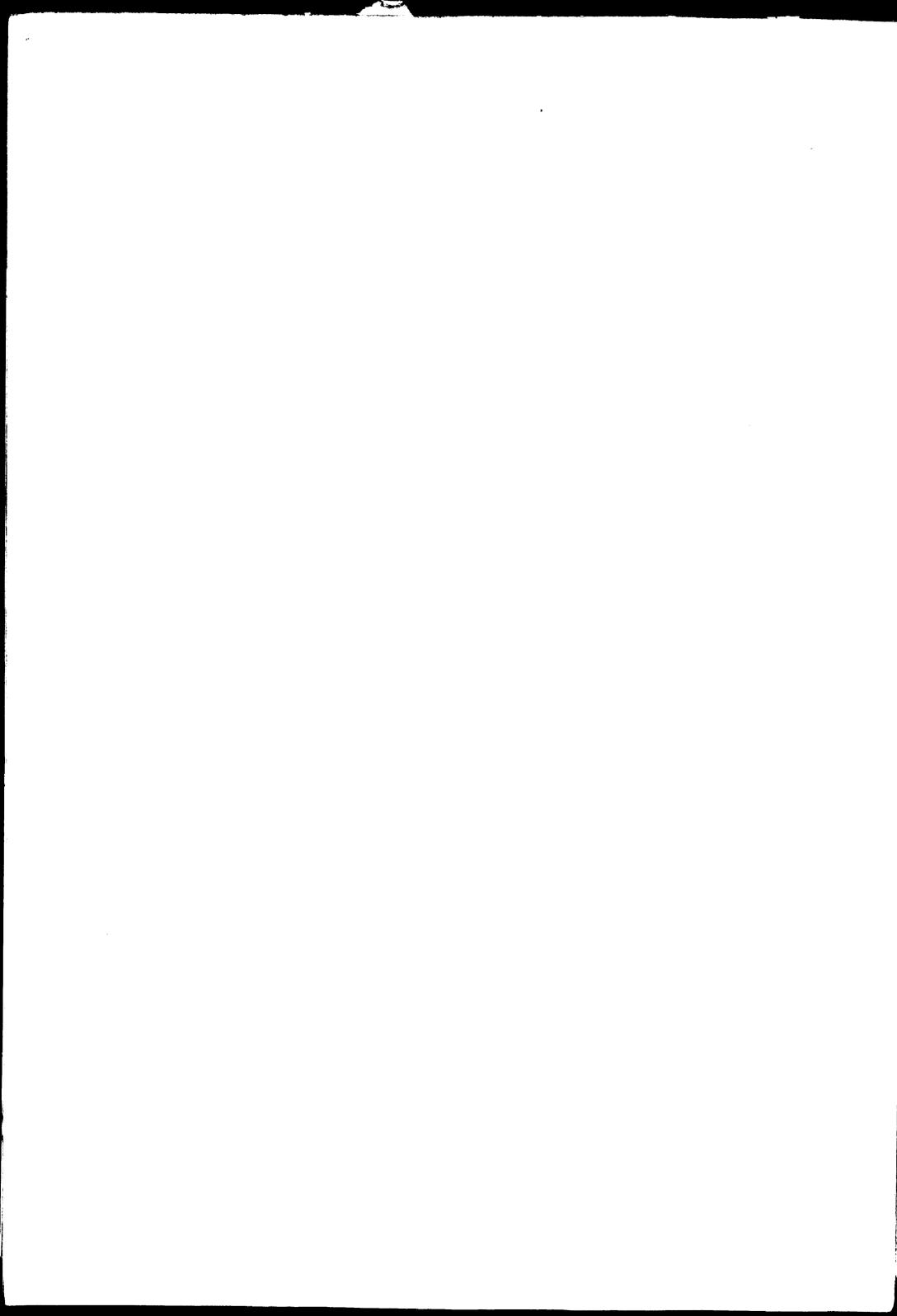
Però, siccome le molecole di iodio nelle soluzioni bollenti di tetraclorometano, come abbiamo dimostrato, constano per circa metà di 2 e metà di 4 atomi, l'equazione precedente va corretta nel seguente modo:



Delle molecole che risultano, mentre I_2 e I_4 fanno alzare il punto d'ebollizione del solvente, quelle di ICl_3 lo abbassano; e siccome le ultime sono in maggior numero, la risultante è l'abbassamento.

40739





1870

1870

1870

R. ACCADEMIA DEI LINGEI
Concorso al PREMIO <i>Scade</i>
Per <i>la chimica</i>
Scadenza <i>1.1.1899</i>
N. <i>451</i>

1899