

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

di carbone, il quale brucia però abbastanza bene. È solubile nell'acqua, nell'acetone, nell'acido cloridrico e nell'acido acetico, soprattutto a caldo; altri solventi non si cercarono per economia di sostanza. La soluzione acquosa ha debole reazione acida, sapore nettamente amaro, di base piridica; si colora in rosso sangue con una traccia di cloruro ferrico. Col nitrato di argento dà un precipitato bianco, voluminoso, insolubile in benzolo, alcool, acetone, etere, acido acetico, anche a caldo, solubilissimo in ammoniacca. Questo precipitato è abbastanza stabile alla luce diffusa e si fa maneggiare comodamente; alla luce diretta, invece, si colora rapidamente in violetto; riscaldato, si decompone tranquillamente senza prima fondere, e, calcinato in crogiuolo di porcellana, lascia una spugna di argento molto lucente.

Gr. 0,1965 di questo composto fornirono gr. 0,0746 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8AgO_3N + 2aq$
Argento:	37,96	37,76

Se ne deduce che un solo atomo di idrogeno fu sostituito. La sostanza $C_6H_9O_3N$ decolora il permanganato già a freddo, come l'originario etere, ed in soluzione acetica assorbe anche bromo.

Trattata a caldo con acido jodidrico, svolge, quasi sull'istante, joduro di etile.

Gr. 0,2500 di sostanza fornirono, alla determinazione dell'ossietile, col metodo di Zeisel, gr. 0,3902 di joduro di argento, corrispondente a gr. 0,0749 di ossietile.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8O_2N.OC_2H_5$
Ossietile:	29,96	31,46

Trattata con acido cloridrico, diluito o concentrato, non elimina idrosilamina nemmeno in tubi chiusi.

Chimica fisica. — *Sulla formazione di cristalli misti per sublimazione.* Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

Tutti i cristalli misti che furono fin qui studiati vennero ottenuti da miscele liquide, e cioè o da soluzioni delle due sostanze isomorfe in un terzo corpo che funzioni da solvente, oppure da miscele binarie contenenti soltanto i due componenti allo stato fuso. Sono soprattutto i fenomeni di equilibrio eterogeneo fra queste soluzioni liquide e le soluzioni solide che ne prendono origine, che furono l'oggetto principale delle ricerche fin qui eseguite.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna.

Che nei casi di isodimorfismo cristalli misti si possano formare da altri cristalli misti senza passare per altri stati d'aggregazione, è noto, ed i fatti relativi vennero studiati da molti autori e soprattutto nel modo più esauriente da Bakhuis Roozeboom. Che però i cristalli misti possano formarsi direttamente dai componenti allo stato solido, è, per quanto teoricamente possibile, reso assai difficile dall'estrema lentezza della diffusione fra corpi solidi.

Resta ancora un terzo modo possibile di produzione delle soluzioni solide, e cioè passando attraverso ad una fase gassosa. Come già ebbe ad osservare uno di noi ⁽¹⁾, la formazione di cristalli misti per sublimazione, per quanto debba apparire a priori verosimile e probabile, non venne finora constatata.

Ci è sembrato perciò non privo d'interesse l'eseguire talune ricerche a questo riguardo. È ovvio però come esse presentino varie e non lievi difficoltà. Il sottoporre alla sublimazione una miscela dei due corpi isomorfi e l'analizzare i cristalli sublimati, non può infatti esser ritenuto sufficiente; ma occorre insieme verificare che questi cristalli siano omogenei. Ora trattandosi di corpi aventi la stessa forma cristallina, anche un esame microscopico non può nella massima parte dei casi giovare. Come il mezzo più opportuno per risolvere questa difficoltà, abbiamo pensato di ricorrere all'artificio usato già da I. W. Retgers nello studio dell'isomorfismo, cioè alla formazione di cristalli misti colorati risultanti dall'unione di due sostanze isomorfe, di cui una sola colorata e l'altra incolore. In tal caso può assai bene essere osservato che i cristalli misti sono di un colore omogeneo sempre più pallido di quello del componente colorato puro.

Nelle varie esperienze da noi eseguite (e che ci hanno condotto alla constatazione della formazione di cristalli misti per sublimazione) procedemmo nel modo seguente.

La miscela delle sostanze da studiare veniva sottoposta a fusione; la massa fusa polverizzata era introdotta in un tubo di vetro del diametro di circa $1\frac{1}{2}$ cm. e terminato da un rigonfiamento sferico, avendo cura che la sostanza stesse tutta in quest'ultimo e non ne rimanesse aderente alle pareti del tubo. In questo recipiente (la cui estremità superiore veniva prima affilata) si provocava mediante una buona pompa ad acqua una forte rarefazione (da 12-14 mm. di mercurio), e quindi lo si chiudeva alla lampada. Il tutto veniva riscaldato in un bagno mantenuto costante ad una temperatura inferiore al punto di fusione più basso possibile per le miscele impiegate. Quando si era raccolta una quantità di cristalli sufficiente, ma non eccessiva, per non alterare troppo sensibilmente la composizione della miscela primitiva, si rompeva il tubo e si raccoglievano i cristalli sublimati che venivano esaminati con la lente ed al microscopio onde constatarne l'omogeneità,

(1) G. Bruni, *Ueber feste Lösungen*. Ahrens's Sammlung, Band VI, Heft 12, pag. 5.

e quindi sottoposti all'analisi. Come sostanze su cui sperimentare scegliemmo dapprima due corpi organici di cui uno di noi mostrò già il completo isomorfismo e la capacità a dare cristalli misti in tutti i rapporti, l'azobenzolo e lo stilbene. Introducemmo perciò in un tubo come quello sopra descritto una miscela di gr. 1,01 di azobenzolo e gr. 1,02 di stilbene, e riscaldammo in bagno d'acqua a 65° (p. fus. dell'azobenzolo 69°, dello stilbene 124°).

I cristalli sublimati avevano un aspetto del tutto omogeneo, ed un colore alquanto più pallido di quello rosso intenso dell'azobenzolo puro. Per la troppo lenta sublimazione dei due corpi, non avemmo cristalli misti in quantità sufficiente per una analisi; però il loro punto di fusione trovato a 75°-76° dimostra che essi contenevano stilbene, per quanto in proporzione notevolmente minore della miscela primitiva.

Volendo però sperimentare su sostanze che sublimassero più facilmente e si prestassero bene ad una analisi, ricorremmo allo studio delle miscele di bromuro e ioduro mercurico. Come è noto, il ioduro mercurico cristallizza in due forme: una rossa stabile a bassa temperatura, ed una gialla che si forma dalla prima a 126°. Il bromuro dà cristalli incolori isomorfi colla modificazione gialla del ioduro. Possono esistere cristalli misti delle due forme, ed i relativi fenomeni di formazione dalle miscele fuse e di trasformazione allotropica furono studiati in modo completo da W. Reinders (1) nel laboratorio di Roozeboom. Dopo esserci assicurati con talune esperienze preliminari qualitative della formazione di cristalli misti per sublimazione, eseguiamo una serie di quattro esperienze su miscele di composizione diversa (dal 20 all'80 %, circa di HgI_2). I tubi venivano scaldati in bagno di lega a 150°. La sublimazione avveniva assai rapidamente, e dopo una giornata si poteva raccogliere intorno ad un grammo e mezzo di cristalli misti sublimati. Questi venivano analizzati determinando il mercurio allo stato di solfuro; dalla percentuale di mercurio si calcolava la proporzione di $HgBr_2$ e HgI_2 in essi contenuta. I cristalli ottenuti erano sempre omogenei e colorati in giallo più o meno intenso secondo la quantità di ioduro presenti in essi. Essi restarono gialli anche dopo raffreddamento, e dopo essere stati conservati freddi per tre settimane: ciò che sta in buon accordo colle esperienze di Reinders. Questo fatto dimostra pure all'evidenza trattarsi di cristalli misti e non di miscele meccaniche, poichè i cristalli di ioduro sublimati nelle stesse condizioni, cominciarono a diventare rossi già pochi minuti dopo il raffreddamento. I cristalli misti così ottenuti contenevano sempre meno ioduro che non i primitivi, ciò che corrisponde ad una minore volatilità del ioduro in confronto del bromuro. Il rapporto fra le due concentrazioni ci dà anzi una misura del coefficiente di ripartizione delle sostanze impiegate fra la miscela solida riscaldata e il vapore misto che è con essa in equilibrio.

(1) Zeitschr. für physik. Chemie XXXII, 494.

Eccone ora i risultati numerici:

- I. Si riscaldò una miscela di gr. 9,6040 di HgBr_2 e gr. 2,3892 di HgI_2 . Si sottoposero all'analisi gr. 0,9564 di cristalli sublimati, da cui si ebbero gr. 0,5932 di HgS .
- II. Miscela primitiva: gr. 6,2934 di HgBr_2 , gr. 4,8084 di HgI_2 . Cristalli analizzati gr. 0,9716: HgS ottenuto gr. 0,5796.
- III. Miscela primitiva: gr. 5,6452 di HgBr_2 , gr. 8,4881 di HgI_2 . Cristalli analizzati gr. 1,1068; HgS ottenuto gr. 0,6394.
- IV. Miscela primitiva: gr. 2,4076 di HgBr_2 , gr. 9,6492 di HgI_2 . Cristalli analizzati gr. 1,0042; HgS ottenuto gr. 0,5519.

Da questi risultati si calcolano le concentrazioni ed i coefficienti di ripartizione esposti nelle tabelle seguenti, che vengono dati riferendoli nella prima a rapporti ponderali, nella seconda a rapporti molecolari.

Ioduro mercurico in 100 parti in peso			Coefficiente di ripartizione $\alpha = \frac{C_1}{C_0}$
della miscela primitiva (C_0)	dei cristalli sublimati (C_1)		
I	19,92	18,31	0,92
II	43,31	36,52	0,84
III	60,06	50,44	0,84
IV	80,02	71,74	0,90

Molecole di ioduro mercurico in 100 molecole			Coefficiente di ripartizione $\alpha' = \frac{C'_1}{C'_0}$
della miscela primitiva (C'_0)	dei cristalli sublimati (C'_1)		
I	15,89	14,96	0,94
II	37,73	31,35	0,85
III	51,95	44,67	0,86
IV	76,07	69,76	0,92

Oltre a queste esperienze ne abbiamo pure eseguite altre due sottoponendo a sublimazione miscele di ioduro mercurico col corrispondente cloruro, che è pure isomorfo colla modificazione gialla del primo. Abbiamo infatti constatata la formazione di cristalli misti contenenti meno ioduro di primitivi. Siccome però uno studio completo sulla formazione e sui limiti d'esistenza di questi cristalli misti in base alle moderne teorie non fu ancora fatto, ci riserviamo di dare i risultati numerici quando, come ci proponiamo di fare, avremo completamente studiato questo argomento. Vogliamo però fin d'ora far notare che la formazione di cristalli misti di cloruro e ioduro mercurico dalle

loro soluzioni acquose comuni, fu già osservata da vari autori, taluni dei quali considerarono però questi cristalli misti come combinazioni molecolari delle formule $HgI_2 \cdot HgCl_2$ e $HgI_2 \cdot 2HgCl_2$. Invece F. Selmi fino dal 1844, esponeva le sue osservazioni in proposito (1) nel modo seguente: « Disciogliendo il biioduro di mercurio col bicloruro dello stesso metallo in acqua, si ha un liquido il quale concentrato fornisce cristalli colorati in giallo molto dispartatamente, e facili in appresso a rosseggiare; le acque madri collo svaporamento danno nuovi cristalli, che sono scoloriti, ma tendenti a farsi rossigni, le ultime acque madri dei quali producono una terza qualità di cristalli, scoloriti ed inetti ad arrossare; negli ultimi cristalli si contiene meno di biioduro di mercurio che nei secondi, ed in questi meno che nei primi ». Riguardo all'interpretazione di questi fenomeni egli osserva più innanzi (pag. 132-133) che non si possono spiegare coll'ammissione di una combinazione chimica fra i due sali, ma che si deve invece ammettere trattarsi di una formazione di cristalli misti fra sostanze isomorfe. E anzi veramente da meravigliarsi come, dopo osservazioni di una precisione e acutezza mirabili per lo stato delle cognizioni di quell'epoca, si trovino in trattati di chimica più moderni (2), ed anche recentissimi (3), riportati i pretesi cloroioduri di mercurio come veri composti chimici.

Questo metodo potrà essere vantaggiosamente impiegato a constatare la formazione di cristalli misti in vari casi in cui altri metodi non possono essere impiegati: così ad esempio, evidentemente per le sostanze che sublimino senza fondere, o che non si sciolgano nei solventi comuni, o lo facciano soltanto alterandosi, e presenta inoltre il vantaggio di poter lavorare con quantità assai piccole di sostanza.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Vicepresidente BLASERNA presenta il 1° volume delle *Opere matematiche* di EUGENIO BELTRAMI, e dà comunicazione di una lettera del prof. Alberto Tonelli, Preside della Facoltà di scienze dell'Università di Roma, che a nome della Facoltà fa omaggio all'Accademia del volume anzidetto.

Il Vicepresidente Blaserna aggiunge che questo dono riuscirà molto gradito all'Accademia, la quale ricorda sempre i grandi meriti scientifici e personali del suo compianto ed illustre Presidente; e fa inoltre notare la grande delicatezza del prof. Tonelli, il quale ha voluto che l'Accademia ricevesse la prima copia edita delle *Opere* del Beltrami.

(1) *Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare*. Fascicoli 3° e 4°, pag. 117.

(2) Gmelin Kraut, *Anorganische Chemie*, 6^{te} Aufl. 1875. Band III, pag. 890.

(3) Dammer, *Anorganische Chemie*. 2 Band. 2 Theil, pag. 872.