

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulle due forme del joduro mercurico* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il joduro mercurio, come si sa, è uno di quei corpi che può esistere in due modificazioni: una rossa, che cristallizza nel sistema tetragonale e che è stabile a bassa temperatura, ed una gialla appartenente al sistema rombico, stabile a temperatura elevata. La temperatura a cui la forma rossa per riscaldamento passa a forma gialla e viceversa è stata oggetto di molte ricerche. Oppenheim ⁽²⁾ ammetteva che tale trasformazione avvenisse a 150°, Rodwell ⁽³⁾ invece stabiliva 126-127°, Gernez ⁽⁴⁾ più recentemente operando su uno strato fuso di joduro mercurico di cui una parte era rossa e l'altra gialla e lasciando raffreddare lentamente ritiene di poter fissare 126°. Reinders ⁽⁵⁾ seguendo il metodo termico trova 129,5°, Padoa e Tibaldi ⁽⁶⁾ collo stesso metodo sono condotti ad ammettere che tale trasformazione avvenga a 131,9°.

Come si vede questo passaggio dal rosso al giallo, che è reversibile, avviene a 130° circa e le lievi discordanze dei vari Autori vanno spiegate come conseguenza del ritardo o della accelerazione, che può presentare il fenomeno stesso. E difatti Gernez osserva come detta trasformazione sia più rapida se la temperatura dista di 15 gradi da quella vera di trasformazione, e più lenta quanto più ci si avvicina.

Risolta così la questione del punto di trasformazione, rimaneva a vedersi se da soluzioni convenientemente preparate di joduro mercurico in vari solventi, il joduro si separasse nella forma rossa o nella forma gialla. Siccome la temperatura di trasformazione di un corpo enantiotropico non è influenzata dalla presenza di un solvente, così *a priori* poteva supporre, che da tali soluzioni il joduro mercurico cristallizzasse nella forma rossa, se la temperatura a cui incominciava la cristallizzazione era inferiore a 130°, nella gialla se era mantenuta superiore durante tutto il tempo della cristallizzazione.

Molte sono le esperienze che si hanno in riguardo alla forma sotto la quale il joduro mercurico va separandosi dalle varie soluzioni, ma si può dire che la questione non è ancora risolta in modo completo. Frattanto,

⁽¹⁾ Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna, luglio 1906.

⁽²⁾ Dictionnaire de Wurtz II, 1^a pag. 346.

⁽³⁾ Phil. Trans. 173, 1141 (1882).

⁽⁴⁾ Compt. rend. 129, 1234 (1899).

⁽⁵⁾ Zeit. f. phys. Ch. 32, 494 (1900).

⁽⁶⁾ Gazz. Ch. It. 34, I, 92 (1904).

per tenermi all'ordine cronologico, citerò i lavori di Retgers ⁽¹⁾ il quale, allo scopo di ottenere un liquido che avesse una grande densità, provò a sciogliere il joduro mercurico in joduro di metilene, da questo solvente (qualora si lasci raffreddare la soluzione satura a caldo) l'Autore trovò, che si separano cristalli della sola forma gialla fino a che la temperatura è relativamente alta. Per ulteriore raffreddamento e specie pel contatto della forma rossa questi cristalli si trasformano tosto in rossi: a temperatura più bassa poi si separa solo la forma rossa (spesso anche allo stato cristallino).

Nella determinazione della solubilità del joduro mercurico fatta da Otto Schönrock ⁽²⁾, da Beckmann e Stock ⁽³⁾ in vari solventi, specialmente organici (cloroformio, benzolo, etere ecc.) gli Autori non si occupano del colore che assume il joduro depositatosi; invece Kastle e Clark ⁽⁴⁾ con numerose esperienze (che io conosco solo dalla relazione del Central-Blatt) fanno notare come la forma gialla si possa avere oltrechè per sublimazione anche sciogliendo il sale rosso in un grande numero di solventi aventi punto di ebollizione svariato e lasciando cristallizzare. In tutti questi casi senza eccezione si ottiene dapprima la forma gialla. Sülc ⁽⁵⁾ poi, studiando la solubilità dei sali alogenati del mercurio e specie del joduro in solventi organici, sceglie parecchie sostanze aventi punto di ebollizione inferiore a quello di trasformazione del joduro mercurico, anzi scalda ogni volta in modo da non superare i 100°. Da queste esperienze egli conclude (osservando il colore dei cristalli che si separano) che il joduro mercurico può depositarsi sia nella forma rossa, sia nella forma gialla, ma però aggiunge molto opportunamente « Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Farbe der Krystalle im ersten Momente immer gelb ist, und dass sich einzelne Fälle nur durch die Geschwindigkeit unterscheiden, mit welcher die gelbe Modifikation in die rote übergeht, denn nach genug langen Stehen wurden zuletzt die Krystalle in allen Fällen rot. Wahrscheinlich spielen hier Temperaturverhältnisse auch eine wichtige Rolle ».

Contemporaneamente Reinders ⁽⁶⁾ occupandosi dei cristalli misti tra bromuro e joduro mercurico potè notare, che da tutti i solventi da lui impiegati, il joduro cristallizza prima nella forma gialla e talora la gialla è frammistata alla rossa. Kastle e Reed ⁽⁷⁾ poi, continuando le ricerche già intraprese da Kastle e Clark (loc. cit.) sulla natura del joduro di mercurio in soluzione, ammettono che questo sale si trovi in soluzione soltanto nella forma gialla,

⁽¹⁾ Zeit. anorg. Ch. 3, 252 (1892).

⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch. 11, 764 (1893).

⁽³⁾ Id. 17, 130 (1895).

⁽⁴⁾ Amer. Chem. J. 22, 473 (1899) e C. 1900, I, 278.

⁽⁵⁾ Zeit. f. anorg. Ch. 25, 399 (1900).

⁽⁶⁾ Zeit. f. phys. Ch. 32, 494 (1900).

⁽⁷⁾ Amer. Chem. J. 27, 209 (1902), che conosco solo dal C. 1902, I, 906.

tantochè la forma rossa per entrare in soluzione (in naftalina) deve prima trasformarsi in gialla. Infine Gernez, in un nuovo studio ⁽¹⁾ sulla forma che prende il joduro mercurico quando si separa dalle soluzioni, osserva che sempre si formano prima i cristalli gialli e questo sia che egli faccia evaporare il solvente anche a bassissime temperature (-75°), sia che raffreddi le soluzioni sature, fatte però a temperature inferiori al punto di trasformazione.

Quantunque da tutte queste esperienze appaia molto probabile che la prima forma a separarsi sia la gialla, tuttavia la cosa non risulta ancora completamente definita. Infatti il joduro mercurico può da molti solventi separarsi a basse temperature con colorazione rossa, mentre che a temperature più elevate (sebbene ancora lontane dal punto di trasformazione) può separarsi con colorazione gialla. Questo è precisamente quanto succede per le soluzioni di joduro mercurico nei nitroderivati aromatici. In seguito a certi studi da me intrapresi sui sali doppi che i nitroderivati aromatici possono formare coi sali alogenati del mercurio e di cui comunicherò a suo tempo i risultati, ho avuto occasione di constatare non solo che il joduro mercurico non forma sali doppi coi nitroderivati, ma anche potei studiarne la solubilità alla varie temperature.

Il joduro mercurico è assai poco solubile alla temperatura ordinaria nei nitroderivati aromatici, però si riesce a scioglierlo abbastanza bene quando si elevi convenientemente la temperatura. In queste ricerche ho potuto osservare, che sempre a piccole concentrazioni e alle temperature prossime al punto di solidificazione del solvente, il joduro si separa con colorazione rossa e tale rimane fino a che tutto l'eccesso di sale si è depositato. Crescendo invece la concentrazione, si giunge ad un punto in cui accanto alla forma rossa si separa anche la gialla, la quale rimane più facilmente sospesa nel liquido che non la rossa e questo sta in buon accordo colla diversa densità delle due forme (rossa, dens. = 6.257; gialla, dens. = 6.060). Continuando ancora ad aumentare la concentrazione, si arriva ad un punto in cui la comparsa di cristalli avviene a temperatura abbastanza alta (però sempre inferiore al punto di trasformazione) e l'unica forma che si ottiene è la gialla, la quale col tempo si trasforma in rossa. Tale fenomeno succede con tutti i nitroderivati da me studiati, qualunque sia il loro punto di fusione.

L'interpretazione del fenomeno non riesce chiara se ci si limita solo allo studio qualitativo, solo all'aspetto che hanno i cristalli quando si separano; occorre invece sottoporlo ad una ricerca quantitativa.

Difatti quando un corpo può esistere sotto due forme, ognuna di queste possiede una solubilità propria. Esprimiamo graficamente l'andamento dei fenomeni di saturazione che avvengono in un sistema a due componenti servendoci del solito diagramma in cui le ascisse danno la concentrazione di uno

⁽¹⁾ Compt. rend. 136, 1322 (1903).

dei componenti per rispetto a cento parti dell'altro e le ordinate rappresentano le temperature a cui solidifica oppure a cui si separano i cristalli di uno dei componenti. Ammettiamo che i componenti del sistema non reagiscano fra loro, nè formino prodotti di addizione, ma uno di essi sia capace di esistere in due forme (enantiotropiche). La temperatura eutettica di questo sistema sia più bassa della temperatura di trasformazione del componente, allora ci torna utile considerare l'altro componente quale solvente e sarà quindi possibile l'esistenza di una soluzione satura della prima forma (del componente enantiotropico) nell'altro componente alla temperatura di trasformazione; ma però anche la seconda forma può dar luogo ad una soluzione satura alla stessa temperatura e queste due soluzioni devono essere identiche. In altre parole,

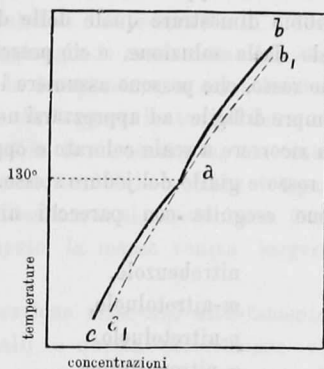


FIG. 1.

le due curve che esprimono la solubilità delle due forme nello stesso solvente dovranno incontrarsi in un certo punto formando fra loro un angolo e precisamente esse si incontreranno là dove le due forme possano esistere in equilibrio fra loro, cioè al punto di trasformazione del componente stesso.

Ora siccome la temperatura di trasformazione di un corpo non è influenzata dalla presenza di un solvente (tanto è vero che sulla analisi della curva di solubilità di una data sostanza è fondato un metodo per determinare se detta sostanza possiede un punto di trasformazione) così nel caso del joduro di mercurio il punto in cui devono incontrarsi le curve che rappresentano la solubilità deve essere alla temperatura di 130° circa. Da questo punto che è indicato con *a* nello schema della fig. 1 si dipartirà il ramo *ab* che rappresenterà la solubilità della forma gialla stabile a temperatura superiore e il ramo *ac* che rappresenterà la solubilità della forma rossa stabile sotto i 130°.

Le curve punteggiate *ab₁*; *ac₁*, rappresentano la solubilità delle due forme in equilibrio metastabile.

La *a c*, rappresentando la solubilità della forma gialla in equilibrio metastabile deve giacere più a destra della *a c*, la quale indica la solubilità della forma stabile rossa che è, appunto perchè stabile in questo campo, meno solubile della gialla.

Ora è facile vedere che, se si determina la solubilità del joduro mercurico a bassa temperatura, i punti che si ottengono giaceranno sulla *a c* se corrispondono alla solubilità della forma rossa, sulla *a c*, se corrispondono alla gialla. Siccome il metodo seguito nel determinare la solubilità del joduro nei nitroderivati era quello di sciogliere una certa quantità di sale nel nitroderivato riscaldando opportunamente e poi di notare la prima comparsa di cristalli quando il liquido si andava raffreddando lentamente ⁽¹⁾, così i punti che ottenevo a seconda che appartenevano all'una o all'altra delle due curve dovevano senza dubbio dimostrare quale delle due forme in un primo istante si andava separando dalla soluzione, e ciò prescindendo dal colore più o meno giallo, più o meno rosso, che possono assumere i cristalli al loro primo apparire: colore che è sempre difficile ad apprezzarsi nel suo giusto valore, a meno che non si voglia ricorrere a scale colorate e opportunamente graduate confrontandole col colore rosso e giallo del joduro stesso.

Le esperienze furono eseguite con parecchi nitroderivati e precisamente con:

nitrobenzolo,
m-nitrotoluolo,
p-nitrotoluolo,
 α -nitronaftalina.

In tutti questi casi riannodando fra loro i diversi punti trovati sperimentalmente si ottiene una curva unica, la quale quindi non cambia direzione a 130° e sta a dimostrare che il joduro mercurico si separa da queste soluzioni in una sola forma. Siccome la curva che rappresenta la solubilità sotto 130° è la continuazione della curva che si ha sopra 130° (ossia di quella corrispondente alla forma gialla), così si deve ammettere che sia sempre la forma gialla quella che si separa in un primo tempo: questo si deve ammettere succeda anche quando i cristalli appaiono fin dal primo istante colorati in rosso. In questo caso evidentemente la trasformazione del joduro giallo in rosso deve essere così rapida, che gli occhi non la possono avvertire.

Questo fatto quindi sta in perfetto accordo non solo colle idee già espresse dal Sülc (loc. cit.) e più sopra riportate, ma anche con quelle della maggior parte degli Autori che ultimamente si occuparono dell'argomento. Con ciò poi riceve nuova conferma quanto dice Ostwald ⁽²⁾ a proposito del

⁽¹⁾ Riguardo ai fenomeni di soprassaturazione venivano prese precauzioni speciali che dirò poi.

⁽²⁾ Grundlinien der anorg. Ch. 1904, p. 685.

joduro mercurico: Es ist dies eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigen Formen zuerst erscheinen ».

PARTE SPERIMENTALE.

Il joduro mercurico venne purificato per ripetuta sublimazione, i nitroderivati o cristallizzandoli da solventi opportuni o distillandoli convenientemente.

Il metodo seguito nella ricerca era il seguente: in una provetta di vetro, priva di tubulatura laterale, per ovviare all'inconveniente che il joduro sublimando andasse ad ostruirla, facevo fondere una certa quantità pesata di nitroderivato (solvente) e con un termometro Beckmann diviso in centesimi di grado ⁽¹⁾ di cui il bulbo era completamente immerso nel liquido, che doveva gelare, stabilivo la temperatura di solidificazione del solvente puro. Di poi andavo aggiungendo mano mano piccole quantità di joduro mercurico e determinavo la temperatura a cui solidificava il liquido. A piccole concentrazioni è dato di leggere le temperature corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il nitroderivato, ma tosto col crescere in concentrazione il joduro diventa insolubile a bassa temperatura ed allora raffreddando lentamente la miscela esso si separa sotto forma di polvere cristallina. Durante il raffreddamento la massa veniva leggermente agitata mediante agitatore di vetro.

Per ogni concentrazione osservavo attentamente la temperatura di comparsa dei primi cristalli e questa osservazione veniva ripetuta parecchie volte usando l'avvertenza per ogni concentrazione di far cadere nel liquido (quando era ad una temperatura vicina a quella a cui dovevano separarsi i primi cristalli) un cristallino di joduro rosso in una prima lettura e poi giallo in una seconda lettura.

In tutte le esperienze eseguite con questo sistema potei sempre osservare (fino a che la concentrazione è piccola e la temperatura a cui incomincia a separarsi il sale non è molto distante dal punto di solidificazione del solvente) la separazione di una polvere rossa finissima, che tosto si deposita al fondo della provetta crioscopica. Quando poi si cresce nella concentrazione la polvere che si separa, si mostra in un primo istante d'un colore rosso chiaro, che tosto passa al rosso deciso; crescendo ancora nella concentrazione compare la polvere rossa accompagnata da cristallini gialli splendenti, i quali rimangono più facilmente sospesi nel liquido che non la polvere rossa. Continuando ancora a crescere la concentrazione si separa solo più la forma gialla ben cristallizzata in pagliette dorate, e questo avviene anche se la temperatura a cui compaiono questi cristalli è ancora inferiore al punto di trasformazione.

(¹) Mi servii di termometro diviso in centesimi finchè operai a piccole concentrazioni, poi usai un termometro diviso in decimi di grado.

In nessuno di questi sistemi mi sono occupato di stabilire con esattezza la concentrazione che ha la soluzione al punto eutettico.

Nitrobenzolo e joduro mercurico.

Il nitrobenzolo purificato per distillazione bolliva a 208.5° e solidificava a 5.67°; in esso il sale mercurico è pochissimo solubile tanto che già alla prima concentrazione (v. tavola I) si separano i cristalli di joduro. Tra le concentrazioni 8-10 è compresa la temperatura di trasformazione e fra queste

Joduro mercurico in nitrobenzolo.

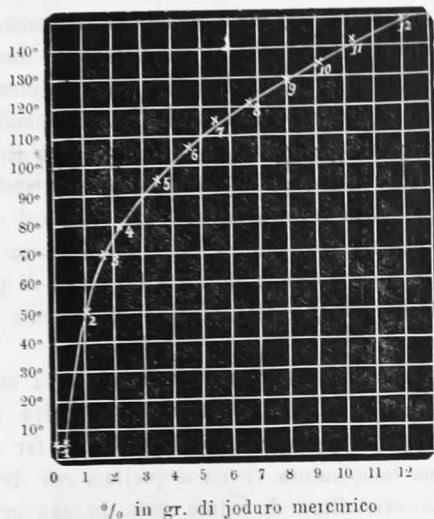


FIG. 2.

due concentrazioni la curva dovrebbe cambiare direzione, se il joduro si separasse nelle due forme: invece ciò non avviene come dimostra la figura 2^a costruita ⁽¹⁾ coi dati di detta tavola ed in cui sulle ordinate son riportate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni. Dette concentrazioni esprimono i grammi di sostanza sciolta in 100 gr. di solvente, inoltre la scala che esprime le concentrazioni è maggiore di quella delle temperature e questo per scostare maggiormente la curva dalla ordinata zero.

Che la parte di curva giacente sotto i 130° spetti realmente alla forma gialla è dimostrato anche dal fatto, che a temperature ancora inferiori a 130° il joduro si separa in cristalli gialli dorati.

⁽¹⁾ Nei diagrammi sono indicati solo alcuni dei punti e questi vengono contrassegnati coi numeri corrispondenti alle concentrazioni espresse nelle tavole relative.

TAVOLA I.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. per 100 gr. solvente	Temperatura	OSSERVAZIONI
	nitrobenzolo	joduro mercurico			
1	15.00	—	—	5.67°	—
2	—	0.0486	0.324	5.90°	comparsa di cristalli rossi
3	—	0.1663	1.109	50.51°	pagliette gialle che si depositano rosse
4	—	0.2568	1.712	69.63°	id.
5	—	0.3381	2.254	79.1°	id.
6	—	0.5208	3.472	95.3°	giallo, ritarda a div. rosso
7	—	0.6970	4.647	105.8°	id.
8	—	0.8242	5.495	114.6°	giallo persistente.
9	—	1.0016	6.680	121.3°	id.
10	—	1.1909	7.940	129.3°	id.
11	—	1.3699	9.134	133.9°	id.
12	—	1.5434	10.29	141.8°	id.
13	—	1.7936	11.96	149.3°	id.
	—	2.2918	15.28	163.3°	id.

m-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *m*-nitrotoluolo, purificato per distillazione, bolliva a 229° e solidificava a 16°. Anche in questo caso, data la pochissima solubilità a freddo del joduro mercurico nel *m*-nitrotoluolo, il ramo di curva spettante al nitroderivato è assai corto, infatti già alla seconda concentrazione si separa il sale mercurico

Joduro in *m*-nitrotoluolo.

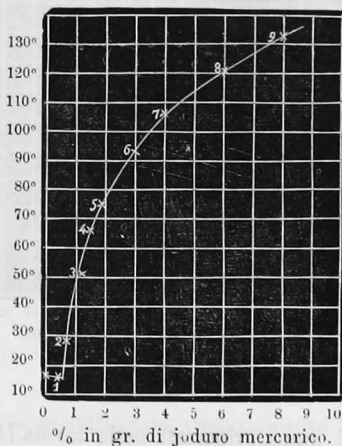


FIG. 3.

Tra le concentrazioni 8-9 è compresa la temperatura di trasformazione. I dati riguardanti questo sistema sono raggruppati sulla tavola II e la rappresentazione grafica è data nel diagramma della fig. III.

TAVOLA II.

Nu m. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Tempera- ture	OSSERVAZIONI
	<i>m</i> -nitro- luolo	joduro mercurico			
	17.00	—	—	16.0°	—
1	—	0.0648	0.3812	15.97°	—
2	—	0.1203	0.7077	28.19°	rosso
3	—	0.1983	1.166	51.19°	id.
4	—	0.2509	1.476	65.8°	rosso misto a giallo
5	—	0.3149	1.853	74.8°	giallo non persistente
6	—	0.5155	3.032	92.8°	giallo
7	—	0.7187	4.228	106.3°	id.
8	—	1.0315	6.065	121.0°	id.
9	—	1.3574	7.982	133.0°	id.
10	—	1.5521	9.131	139.1°	id.
11	—	1.7633	10.37	140.7°	id.
12	—	2.2490	13.23	160.2°	id.

p-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *p*-nitrotoluolo venne cristallizzato parecchie volte dall'alcool acquoso. lo si ebbe in bei cristalli di color giallo chiaro, solidificanti a 51, 54°.

Joduro in *p*. nitrotoluolo.

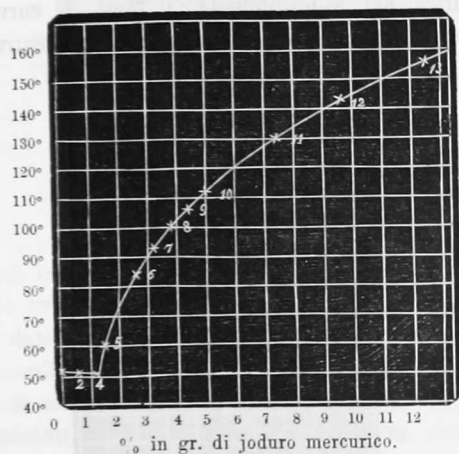


FIG. 4.

Come si vede dai numeri riportati nella tavola III, il joduro mercurico è abbastanza solubile a freddo nel *p*-nitrotoluolo, tanto che fu possibile determinare alcuni punti corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il solvente puro (concentrazioni 1-4). Data la scala adottata nel diagramma della figura 4^a non poterono essere segnati tutti questi punti.

Tra le concentrazioni 4-5 esiste il punto eutettico, tra le 10-12 è compresa la temperatura di trasformazione.

Anche qui il ramo di curva spettante al joduro mercurico comincia al punto eutettico e si dirige al punto di fusione del joduro stesso.

TAVOLA III.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Tempera- ture
	<i>p</i> - nitro luolo	joduro mercurico		
	17.59	—		
1	—	0.0604	0.3434	51.54°
2	—	0.1996	0.6231	51.50°
3	—	0.1591	0.9045	51.14°
4	—	0.2155	1.225	50.94°
5	—	0.2645	1.504	50.68°
6	—	0.4613	2.623	60.30°
7	—	0.5639	3.206	84.10°
8	—	0.6643	3.776	92.70°
9	—	0.7814	4.442	100.7°
10	—	0.8844	5.028	106.2°
11	—	1.2964	7.368	112.2°
12	—	1.6964	9.642	129.7°
13	—	2.1984	12.50	143.5°
14	—	2.7049	15.38	156.5°
15	—	3.2132	18.27	166.5°
16	—	4.0205	22.86	174.5°
17	—	5.0214	28.55	186.0°
18	—	6.0284	34.25	197.5°
19	—	9.0436	51.41	205.5°
				217.5°

α-Nitronaftalina e joduro mercurico.

L'*α*-nitronaftalina fu cristallizzata ripetutamente dall'alcool. Essa fonde nettamente a 58°. Anche in questo caso si poterono avere alle prime concentrazioni dei punti spettanti alla curva del nitroderivato, poichè il joduro mercurico vi è abbastanza solubile anche a freddo (circa 1,2 %). Tra le concentrazioni 2-3 esiste il punto eutettico, tra le 7-9 quello di trasformazione.

Sui dati della tavola IV è costruito il diagramma della fig. 5^a riguardante questo sistema.

Joduro mercurico in α -nitronaftalina.

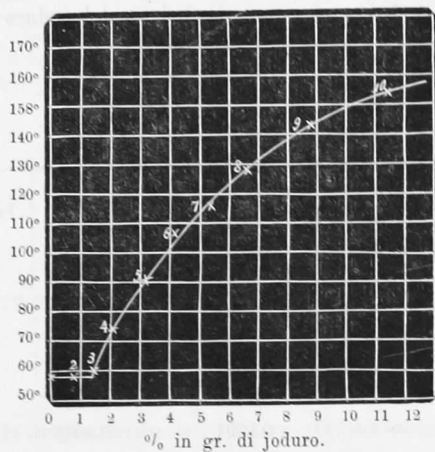


FIG. 5.

TAVOLA IV.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr solvente	Temperature
	Nitronaftalina	joduro mercurico		
	25 0	—	—	58.00°
1	—	0.0800	0.320	57.90°
2	—	0.1946	0.778	57.80°
3	—	0.3634	1.454	59.95°
4	—	0.5220	2.088	74.35°
5	—	0.7944	3.178	91.35°
6	—	1.0551	4.220	105.85°
7	—	1.3495	5.396	116.35°
8	—	1.6545	6.616	127.85°
9	—	2.1963	8.784	143.35°
10	—	2.8592	11.44	153.85°
11	—	3.3126	13.25	161.35°

Per ultimo ringrazio qui il laureando signor Ugo Ascoli per l'efficace contributo da lui portato nella parte sperimentale.