

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

Ma è manifesto che minore è la variazione di lunghezza prodotta da una data torsione, più grande è la coppia che essa genera.

7. Da tutti i fatti osservati si può concludere che:

1°. Una deformazione (per flessione, passaggio alla filiera, trazione), operata su di una porzione di un filo torto, diminuisce o annulla la coppia di torsione, e tanto più rapidamente, quanto più la deformazione è grande.

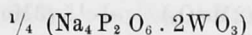
2°. Assoggettando un filo contemporaneamente a torsione e a grande trazione, allorchè l'allungamento comincia ad esser considerevole, la coppia decresce rapidamente e può anche annullarsi, a seconda della fase in cui si trovano le due deformazioni; ma col procedere dell'allungamento, il filo si incrudisce e la coppia cresce.

3°. Maggiore è l'allungamento provocato dalla sola torsione in un filo teso, minore è il valore della coppia da essa generata.

Le deformazioni permanenti non sono indipendenti fra di loro, anche quando una di esse si compia su una parte del filo già alterato dall'altra.

Chimica. — *Sull'acido ipofosforico* (1). Nota di N. PARRAVANO e C. MARINI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

A differenza dell'acido molibdico (2), l'acido tungstico si scioglie poco nella soluzione di ipofosfato neutro di sodio. Per questa ragione di misure di complessi tungstici abbiamo potuto fare solo quelle riferentisi ad una soluzione la cui composizione corrisponde alla formola $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_6 \cdot 2\text{WO}_3$. Queste soluzioni si ottenevano mescolando acido libero e tungstato sodico nel rapporto di una molecola dell'uno per due dell'altro.



100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,1265 di acido ipofosforico, e gr. 0,5158 di $\text{Na}_2 \text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$v = 10^{-3} \rho$	μ_1	μ_2	μ
32	79.9	80.2	80.1
64	87.9	87.2	87.7
128	95.0	95.5	95.2
256	100.0	100.1	100.1
512	107.3	107.6	107.4
1024	117.8	117.2	117.5

$$A(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 37.4.$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

(2) V. Nota fascicolo precedente.

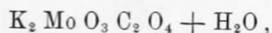
Ora quali deduzioni è lecito trarre dai valori sopra riferiti? Si può asserire che si formino in soluzione i sali complessi la cui esistenza sembra giustificata dai valori di λ ?

Premettiamo anzitutto a questo riguardo che, sebbene con le determinazioni di potere conduttivo di miscugli di liquidi non si possa sempre definire quantitativamente la natura dell'equilibrio che si forma nel miscuglio, è fuori dubbio però che dai valori della conducibilità si può arguire se ioni differenti si sono uniti in soluzione [a costituire un complesso. La formazione di questo è rivelata dalla deviazione che le proprietà del miscuglio dimostrano da quelle che dovrebbero essere se calcolate in modo puramente additivo dalle proprietà dei componenti. Ora, nel caso nostro, l'aggiunta di una molecola di acido molibdico ad una di sale neutro provoca soltanto un piccolo aumento nel valore del potere conduttivo, per modo che la conducibilità del sistema $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ è ben diversa da quella che additivamente potrebbe calcolarsi da $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ed MoO_3 ; e, quel che è notevole, i valori di μ della nuova soluzione dimostrano una regolarità di accrescimenti con le diluizioni, che non si osserva nella soluzione del sale tetrasodico. L'acido molibdico perciò si condensa con l'ipofosfato, l'influenza acceleratrice costitutiva dell'anidride molibdica che si addiziona prevale sulla influenza ritardatrice puramente additiva, e ne risulta una conducibilità un po' superiore a quella dell'ipofosfato semplice.

Vi è da notare ancora che l'aggiunta successiva di altre quantità di acido molibdico, anzichè provocare ulteriore aumento di potere conduttivo, produce invece sempre diminuzione. Ecco infatti i valori ottenuti per le diverse proporzioni di anidride molibdica a diluizione $v = 32$:

	$\frac{1}{4} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 +$			
$+ \frac{1}{4} (\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (2\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (3\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (4\text{MoO}_3)$	
92.5	87.8	84.5	79.0	

Che cosa è stato osservato invece in altri casi? Grossmann e Krämer (1) hanno determinato la conducibilità del molibdenossalato potassico



e per verificare la possibilità della formazione di un dimolibdenossalato hanno pure fatto le misure di un miscuglio preparato aggiungendo la quantità necessaria di acido molibdico ad una quantità pesata di $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{C}_2\text{O}_4$. Ecco i valori che hanno ottenuto nei due casi:

	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$		$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$	
$v = 10^{-3} \varphi$	μ		μ	
32	107.5		110.5	
64	114.5		127.2	
128	121.0	$\lambda = 33.3$	144.8	$\lambda = 91.9$
256	126.6		162.8	
512	132.5		180.4	
1024	140.8		202.4	

(1) Zeit. für An. Ch. 41, 43.

Come si vede, l'aggiunta di nuova quantità di acido molibdico provoca un aumento sensibile del potere conduttivo, e mentre nel sale con 1MoO_3 si ha $\lambda = 33.3$, nel miscuglio la cui composizione corrisponde al sale con 2MoO_3 si arriva ad avere $\lambda = 91.9$. Sebbene i dimolibdenossalati esistano allo stato solido (1), pure, siccome la molecola di acido molibdico aggiunto eleva la conducibilità della soluzione e fa crescere il valore di λ da 33.3 a 91.9, non si può ammettere in soluzione l'esistenza di un sale bibasico $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$; certo, alle diluizioni studiate, nel miscuglio non si ha condensazione a dimolibdenossalato.

Nel caso nostro invece l'aggiunta di un'altra molecola di acido molibdico alla soluzione $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ anzichè aumento produce diminuzione del potere conduttivo, mentre il valore di λ resta uguale a 40.9, quanto cioè danno i sali di sodio normalmente dissociati degli acidi tetrabasici. E questo, a parer nostro, non può spiegarsi altrimenti che ammettendo che l'acido molibdico continui a condensarsi, e che quindi, siccome col crescere del numero di atomi di cui è composto un anione ne diminuisce la mobilità, col crescere del numero di molecole di anidride molibdica che entrano a formare l'anione complesso, diminuisce la conducibilità della soluzione. Il fatto che le soluzioni $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3$ danno gli stessi valori di conducibilità sebbene ottenute per vie differenti, mentre additivamente nei due casi si calcolerebbero numeri ben diversi, dimostra pienamente che in esse esiste un sale complesso di quella composizione.

I valori ottenuti per i miscugli con tre e con quattro molecole di anidride molibdica provano che in queste soluzioni alle diluizioni più piccole la condensazione continua a prodursi, ma che, a diluizioni spinte, il complesso comincia a scindersi.

La minore conducibilità del complesso tungstico di fronte a quella del molibdico di eguale composizione è d'accordo con la minore conducibilità che i tungstoperiodati, ad esempio, hanno di fronte ai molibdoperiodati analogamente costituiti (2). Lo stesso dicasi pure del valore di λ che per $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{WO}_3$ è di 37.4, mentre per $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ è di 40.2.

I valori di conducibilità sopra riferiti, dai quali per le soluzioni di composizione $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{WO}_3$ si ricavano per λ valori che sono quelli richiesti dalla regola di valenza di Ostwald per i sali di sodio normalmente dissociati di acidi tetrabasici, noi crediamo adunque rendano abbastanza verosimile l'esistenza in soluzione di molibdo- e tungsto-ipofosfati, i quali avvalorano in modo indubbio la formola $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ per il sale neutro di sodio, e quindi la molecola doppia $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ per l'acido.

(1) Rosenheim e Liebenekt (loc. cit.).

(2) Zeit. für Phys. Ch. 27, 23, (1899).

Ma noi abbiamo voluto cercare qualche altra dimostrazione dell'esistenza di simili complessi nelle soluzioni da noi studiate, per renderne sempre più verosimile la formazione.

A tale scopo abbiamo scelto fra questi miscugli uno che più si prestasse per la stabilità e la composizione, e su di esso abbiamo eseguito delle determinazioni di numeri di trasporto. Se nella soluzione che ha la composizione $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3$ esiste realmente un sale neutro di sodio normalmente dissociato, di cui l'anione complesso è $(\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3)^{IV}$, il numero di trasporto di questo anione, deve risultare lo stesso quando lo si calcoli per due vie differenti: cioè dalla variazione di concentrazione che subisce agli elettrodi il fosforo, o dalla variazione di concentrazione che, nelle stesse condizioni, subisce il molibdeno.

È noto quali gravi difficoltà soprattutto analitiche siano collegate con questo genere di ricerche. Perciò le esperienze che riferiamo non hanno pretesa di esattezza fisica: esse tendono solo a dimostrare l'esistenza di un sale complesso in soluzione. Per le difficoltà analitiche accennate si dovette operare in soluzione piuttosto concentrata; i numeri ottenuti perciò sono bassi.

Il metodo seguito per queste determinazioni è quello indicato dal Bein ⁽¹⁾ per soluzioni di media concentrazione. L'apparecchio era costituito da due tubi ad U saldati su piede di vetro e collegati fra loro da un tubo a T. Gli elettrodi di platino erano lontani fra di loro circa 50 cm. La quantità totale di corrente passata a traverso al liquido veniva determinata per mezzo di un voltmetro ad argento inserito nel circuito.

L'esperienza si faceva a questo modo: dapprima si seccavano e pesavano i due tubi ad U; quindi si collegavano questi fra loro per mezzo del tubo a T, e si empivano della soluzione da elettrolizzare, avendo cura che nessuna bolla d'aria rimanesse nell'apparecchio. Dopo che la corrente era passata per un tempo sufficiente, si interrompeva con una pinza la comunicazione fra i due tubi ad U; quindi il tubo di gomma che serviva di congiunzione si allontanava accuratamente prima dall'uno poi dall'altro dei due tubi, e si pesavano questi. Il contenuto di ciascuno di essi veniva versato in pallone tarato e diluito a 250 cc.; di questi, cento se ne adoperavano per l'analisi del fosforo, e cento per l'analisi del molibdeno.

Il fosforo veniva dosato come si è detto sopra. Il molibdeno veniva precipitato allo stato di solfuro, e pesato come ossido, seguendo le prescrizioni di Friedheim ed Euler ⁽¹⁾.

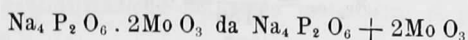
Riportiamo qui due esperienze riferentisi entrambe al complesso



una volta formatosi per addizione di acido molibdico al sale neutro, ed un'altra per reazione tra acido ipofosforico e molibdato sodico.

⁽¹⁾ Berichte der d. ch. Gesell. 28, 2061.

ESPERIENZA I.



Soluzioni	Peso delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		$\text{P}_2 \text{O}_6$	MoO_3	$\text{P}_2 \text{O}_6$	MoO_3	
						Media
Anodica . .	88,07	0,2316	0,3904	0,2735	0,4659	$\text{P}_2 \text{O}_6 \pm 0,0410$
Catodica . .	95,72	0,2517	0,4243	0,2115	0,3473	$\text{MoO}_3 \pm 0,0762$
		0,4833	0,8147	0,4850	0,8132	

Argento separato nel voltmetro gr. 0,2827 equivalente a:

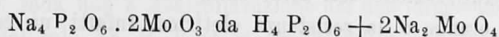
gr. 0,1034 di $\text{P}_2 \text{O}_6$; gr. 0,1885 di MoO_3
 $\frac{1}{4}$ mol. $\text{P}_2 \text{O}_6$; $\frac{2}{4}$ mol. MoO_3

Numero di trasporto dell'anione:

$$n_{\text{P}_2 \text{O}_6} = \frac{410}{1034} = 0,396$$

$$n_{\text{MoO}_3} = \frac{762}{1885} = 0,404$$

ESPERIENZA II.



Soluzioni	Peso delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		$\text{P}_2 \text{O}_6$	MoO_3	$\text{P}_2 \text{O}_6$	MoO_3	
						Media
Anodica . .	92,03	0,2421	0,4076	0,2874	0,4912	$\text{P}_2 \text{O}_6 \pm 0,0463$
Catodica . .	98,12	0,2582	0,4346	0,2108	0,3529	$\text{MoO}_3 \pm 0,0827$
		0,5003	0,8422	0,4982	0,8441	

Argento separato nel voltmetro gr. 0,3102 equivalente a:

gr. 0,1134 di $\text{P}_2 \text{O}_6$; gr. 2069 di MoO_3
 $\frac{1}{4}$ mol. $\text{P}_2 \text{O}_6$; $\frac{2}{4}$ mol. MoO_3

Numero di trasporto dell'anione :

$$n_{P_2 O_6} = \frac{463}{1136} = 0,407$$

$$n_{Mo O_3} = \frac{827}{2069} = 0,399$$

I valori ottenuti per il numero di trasporto dell'anione calcolato dalla variazione di concentrazione sia del fosforo che del molibdeno dimostrano che nelle soluzioni studiate, ottenute per due vie differenti, esiste veramente uno stesso anione complesso. Le misure di trasporto confermano perciò quanto avevamo dedotto prima dalle determinazioni di conducibilità.

Da quanto abbiamo esposto finora, la tetrabasicità, e quindi la formola doppia della più semplice supponibile, resta messa fuori dubbio per l'acido ipofosforico. Una volta stabilito perciò che la formola di questo è $H_4 P_2 O_6$, abbiamo voluto completarne lo studio in soluzione acquosa, determinandone la conducibilità elettrica molecolare, ed ecco i valori ottenuti:

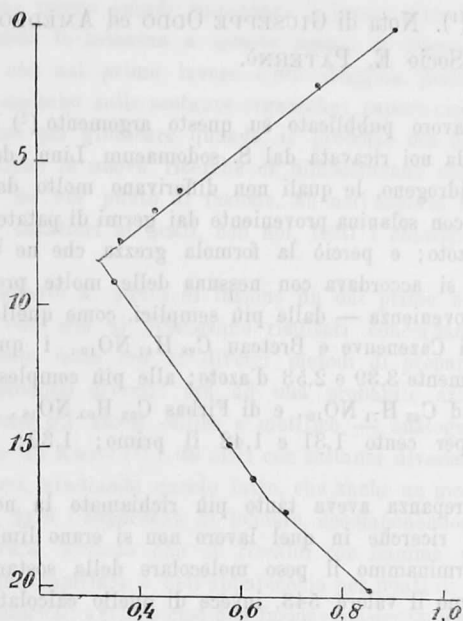
$v = 10^{-3} \varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	420.9	420.0	420.4
64	469.9	470.1	469.8
128	521.8	522.4	522.1
256	581.0	581.3	581.1
512	646.2	646.2	646.2
1024	717.8	718.1	717.6

Questi valori dimostrano che l'acido ipofosforico trovasi in soluzione scisso in due ioni idrogeni e un ione $H_2 P_2 O_6$. E ciò si accorda col suo comportamento acidimetrico: sono i due ioni idrogeni dissociati che si rivelano nella neutralizzazione dell'acido fatta con soda adoperando come indicatore il metil-orange o la resistenza elettrica. Infatti un cc. di soluzione di acido contenente gr. 0,01349 di $H_4 P_2 O_6$ ha consumato con metil-orange cc. 8,4 di soluzione $\frac{N}{50}$ di NaOH, e, adoperando come indicatore la resistenza elettrica (¹), ha dato i valori seguenti di conducibilità specifiche:

cc. di NaOH $\frac{N}{50}$	conducibilità specifiche	mol. di alcali per 1 di acido
0	0.917	0
2	0.761	0.48
6	0.482	1.44
7	0.400	1.68
8	0.351	1.92
9	0.370	2.16
11	0.434	2.64
15	0.596	3.60
16	0.631	3.84
17	0.675	4.08
20	0.859	4.80

(¹) Kohlrausch, W. Ann. 26, 225; Molati, Zeit. für An. Ch. 22, 445; Molati e Mascetti. Gazz. chim., it., parte I, pag. 93, 1901.

Servendosi di questi numeri, portando in un sistema di assi coordinati le conducibilità specifiche sulle ascisse, e i cc. di alcali sulle ordinate, l'andamento della neutralizzazione dell'acido ipofosforico si può rappresentare con questa curva:



Questa ci dice che la conducibilità dell'acido va mano diminuendo per aggiunta di soda fino a neutralizzazione dei due idrogenoioni; raggiunta la formazione del sale $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ la conducibilità non diminuisce più, ma cresce regolarmente fino a neutralizzazione di tutti e quattro gli atomi di idrogeno. Quando questi sono tutti neutralizzati l'aggiunta di alcali provoca un aumento più rapido di conducibilità. Nella curva perciò appaiono due minimi: uno in corrispondenza del sale acido $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, e l'altro del sale neutro $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Riassumendo quanto finora si è esposto possiamo dire:

1° che all'acido ipofosforico spetta la formola $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, e che esso trovasi scisso in soluzione in $\overset{+}{\text{H}}\overset{+}{\text{H}}$ e $\bar{\text{H}}_2\text{P}_2\text{O}_6$.

2° che l'ipofosfato neutro di sodio si combina in soluzione con le anidridi molibdica e tungstica e forma wolframo- e molibdo-ipofosfati complessi, di cui l'esistenza è resa verosimile dai valori del potere conduttivo e di Δ osservati nei vari casi, ed è confortata dai risultati delle esperienze di trasporto.