

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Ricerche sul sistema: solfo-iodio* (1). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Un esame delle nostre cognizioni intorno alla chimica dei derivati alo-genati dello zolfo mostra subito che, mentre per alcuni di essi è ancora problematica l'esistenza, per altri, la cui individualità sarebbe stabilita, non si accordano i valori dati per le costanti fisiche e si descrivono talvolta proprietà che si contraddicono a vicenda. La maggiore indecisione regna fra i composti iodurati, perchè in questi ultimi tempi i cloruri e bromuri di zolfo vennero più a fondo studiati, fra gli altri, da Ruff e Fischer (2), Ruff e Winterfeld (3), e da A. H. W. Aten (4).

L'attitudine dello zolfo a combinarsi cogli alogeni decresce rapidamente dal fluoro all'iodio. Infatti, mentre il fluoro forma il composto a valenza massima  $SF_6$ , il quale è di una stabilità paragonabile all'azoto (5), l'iodio non sembra fornire che leghe o miscugli dissociabili nei componenti per semplice soluzione (6).

Tuttavia vennero descritti da vari autori i seguenti composti:  $S_3I_2$ ,  $S_2I_2$ ,  $SI_6$  e  $SI_2$ . Gli studi eseguiti per stabilirne l'individualità (7) non hanno sempre condotto a conclusioni sicure: così degli ioduri  $S_3I_2$  e  $S_2I_2$  è dato lo stesso punto di fusione (circa  $66^\circ$ ) che coincide col punto eutectico dei miscugli dei due componenti; inoltre la curva di congelamento è una semplice curva eriodratica. Gli ioduri  $S_2I_2$  e  $SI_6$ , che secondo alcuni autori (Linebarger, Rath) cristallizzerebbero indecomposti dalle soluzioni solfocarboniche di iodio e zolfo nei rapporti voluti, devono secondo altri (Mac Léod, Mac Jvor) considerarsi quali miscugli meccanici. Infine si è supposto che gli ioduri di zolfo siano o leghe (Sestini), qualifica che lascia affatto indeterminata la

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(2) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 418 (1903).

(3) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 2437.

(4) Zeit. f. physik. Chem. 54 p. 55 (1906).

(5) An. Ph. Ch. (7), 21, p. 205 (1900).

(6) Moissan, *Traité de Chimie Min.*, I, p. 347.

(7) Rath, An. Ph. Chem. 110, p. 116 (1860); Sestini, Rep. de Chim. Appl., p. 481 (1863); Linebarger, Am. Chem. Journ. 17, p. 33 (1895); Mac Jvor, Chem. N. 86, p. 5, (1902); Boulouch, C. R., t. 137, p. 1577 (1903); Smith e Carson, Z. f. physik. Chem. 61, p. 200 (1907).

natura dei prodotti in questione, o miscugli isomorfi (Linebarger), ipotesi senza alcuna base sperimentale.

Nella presente Nota si riferiscono i risultati di alcune ricerche istituite per chiarire la esistenza e il contegno dei così detti ioduri di zolfo.

## II.

*Fenomeni di congelamento nelle miscele binarie.* — Boulouch, e più recentemente Smith e Carson, hanno determinato con tutta esattezza la curva di congelamento delle miscele S—I, dimostrando che i due elementi fusi insieme non danno luogo nè a composti definiti nè a soluzioni solide. Tali esperienze sarebbero definitive se non presentassero una lacuna: come Tamman<sup>(1)</sup> ha insegnato, parallelamente alle determinazioni del punto di congelamento è conveniente eseguire la così detta analisi termica dei miscugli, che si basa sulla durata della cristallizzazione eutectica. Il vantaggio dell'analisi termica si manifesta principalmente nel caso in cui i due componenti siano parzialmente isomorfi o diano composti che si dissociano prima del loro punto di fusione.

Infatti, se essi sono parzialmente isomorfi, mentre la curva di congelamento nulla rivela perchè del tipo delle curve criodratriche, la mancanza di arresto eutectico per soluzioni diluite di un componente nell'altro sarà invece una buona prova della loro parziale miscibilità allo stato solido: se poi danno composti il cui campo di esistenza è limitato, la curva di congelamento presenta soltanto dei punti di discontinuità che non sono sempre facilmente apprezzabili e non dimostrano la composizione stechiometrica dei composti stessi. Invece, eseguendo l'analisi termica, s'incontra un arresto eutectico anche alla temperatura di scomposizione, arresto la cui durata è massima in corrispondenza della composizione del composto.

Ho quindi creduto conveniente ripetere le esperienze crioscopiche completandole coll'analisi termica.

I punti di congelamento vennero eseguiti in una provetta senza tubulatura laterale, munita di un manicotto e di un termometro in decimi; i valori ottenuti, che si accordano assai bene con quelli degli sperimentatori precedenti, sono riassunti nella tabella I.

(<sup>1</sup>) Z. f. anorg. Chem. 37, p. 303; 45, p. 24; 47, p. 298.

TABELLA I.

N.	Iodio gr. at. % di miscela	T	$\theta$ in minuti	N.	Iodio gr. at. % di miscela	T	$\theta$ in minuti
1	100	113°,9	0	17	42,80	91°,2	—
2	89,25	110,7	0	18	40,50	89,2	—
3	84,76	109,6	0	19	37,32	87,1	—
4	82,38	109,0	4	20	33,65	83,5	—
5	80,02	108,4	—	21	29,82	78,8	43,00
6	72,76	106,2	8,15	22	23,10	70,6	—
7	69,07	104,9	—	23	18,89	66,8	57,30
8	65,45	103,7	—	24	13,83	74,2	47,00
9	60,59	101,9	—	25	11,26	81,0	—
10	57,39	100,4	13,30	26	8,50	88,0	—
11	54,13	98,6	—	27	7,16	91,0	25,00
12	51,20	96,9	—	28	5,52	96,4	—
13	49,42	96,0	—	29	3,66	102,5	10,00
14	48,50	94,9	—	30	2,75	105,0	—
15	46,72	93,9	—	31	1,28	112,2	3,00
16	45,07	92,6	27,00	32	0	119,0	0

Portando i dati nel solito diagramma  $t, c$  (atomi di I % di miscela) e rappresentando i tempi  $\theta$  di cristallizzazione eutectica con segmenti proporzionali ai tempi stessi, perpendicolari all'orizzontale che passa per il punto eutectico e diretti verso l'asse delle ascisse, si ottiene la fig. 1.

La curva di congelamento, del tipo delle curve criodratriche, ha il punto eutectico a 65°,7 (80,8 atomi di S %) in corrispondenza del quale la durata della cristallizzazione eutectica è massima.

È esclusa quindi la formazione di composti per fusione reciproca degli elementi, e confermato che il presunto punto di fusione dei due ioduri  $S_3I_2$  e  $S_2I_2$  è il punto criodratrico. Queste costanti debbono essere definitivamente tolte dalla letteratura.

La durata della cristallizzazione eutectica, determinata curando che il raffreddamento delle miscele proceda lentamente e sperimentando su notevoli quantità di solvente (40-50 gr.), sarebbe nulla in un piccolo intervallo (da 0 a 3-4 %) della conc. dello zolfo in iodio. Tale fatto che non appare evidente ponendo i valori di  $\theta$  in curva rientra piuttosto nei limiti di sensibilità del metodo: in ogni modo non può senz'altro autorizzarci ad affermare l'esistenza di un parziale isomorfismo fra i due componenti. Io ho cre-

duto necessario determinare il peso molecolare dello zolfo in soluzione di iodio.

L'iodio, è secondo Timmermanns <sup>(1)</sup>, un solvente che si presta bene a misure crioscopiche e che possiede una costante elevata ( $k = 253,5$ ): quello

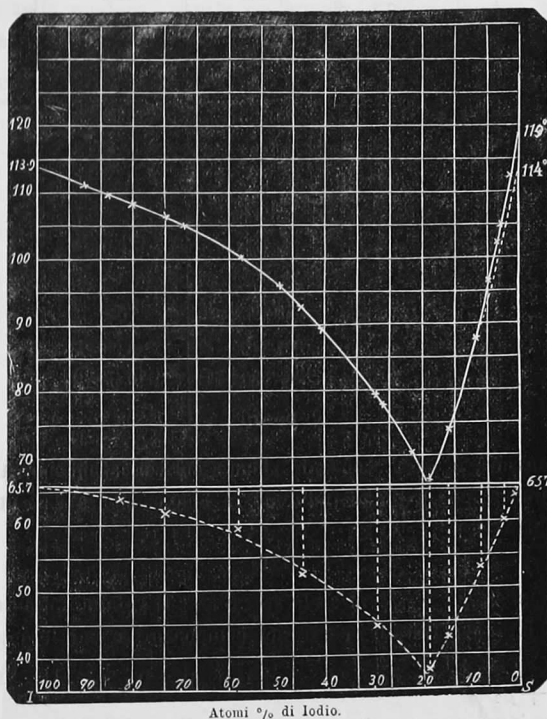


FIG. 1.

da me adoperato fondeva a 113°9. L'ispezione della tabella II mostra che i pesi molecolari vanno rapidamente crescendo colla concentrazione: questo fenomeno si osserva ogni volta si sperimentano solventi molto densi con corpi che ne differiscono assai per densità, e dipende dal riferire le concentrazioni a 100 parti in peso del solvente (Raoult) anziché a un litro di soluzione (van t' Hoff).

<sup>(1)</sup> Journ. de Chim. Phys. 4, p. 170 (1906).

TABELLA II.

Solvente	Sostanza	conc. ‰	$\Delta$	PM
gr. 38,60	0,1603	0,4153	0,41	256,8
	0,3466	0,8979	0,85	267,7
	0,5100	1,321	1,18	283,8
	0,8732	2,261	1,96	292,6
	1,2210	3,163	2,70	297,0
	1,5228	3,945	3,31	302,0
gr. 38,50	0,0944	0,2452	0,245	253,7
	0,2070	0,5377	0,53	257,2
	0,3300	0,8571	0,82	271,2
	0,5680	1,475	1,30	287,7
	0,8224	2,136	1,85	297,7
	1,8158	4,716	3,94	303,4
gr. 43,60	0,1082	0,2842	0,25	251,7
	0,2122	0,4935	0,475	263,3
gr. 45,00	0,2060	0,4578	0,45	257,9

Ma le misure a bassa concentrazione a cui corrispondono valori normali  $S_3 = 256$  dimostrano in modo indubbio la non esistenza di isomorfismo fra i due elementi.

### III.

*Volume specifico delle miscele I—S.* — Il volume specifico  $V$  di una miscela, calcolato dai volumi  $v_1$  e  $v_2$  dei componenti e dal loro peso  $p_1$  e  $p_2$ , è  $V = \frac{v_1 p_1 + v_2 p_2}{p_1 + p_2}$ ; ponendo  $p_1 + p_2 = 100$ , si ha  $V = p_1 \frac{v_1 - v_2}{100} + v_2$ , equazione lineare in  $p_1$  rappresentante una retta che unisce i due punti di coordinate  $x = 0$   $y = v_2$ ,  $x = 100$   $y = v_1$  (fig. 2). Se i due componenti formano un composto, che avrà in generale un volume specifico suo proprio  $v_3$ , la curva dei volumi specifici è una spezzata  $v_2 v_3 v_1$  che giace al disopra o al disotto della retta  $v_2 v_1$  secondo che il composto si forma con dilatazione o con contrazione di volume.

Esempi di tali curve si sono realizzati studiando il volume specifico delle leghe (<sup>1</sup>). In casi in cui i componenti sono completamente isomorfi, la curva non differisce dalla retta  $v_2 v_1$  (<sup>2</sup>).

La misura del volume specifico delle miscele di due componenti può dunque servire a stabilire se essi formano combinazioni stabili al disopra del loro punto eutectico, ed è utile complemento alle determinazioni di congelamento.

(<sup>1</sup>) Maey, Zeit. f. physik. Chem. 29, p. 119; 38, p. 292; 50, p. 200.

(<sup>2</sup>) Retgers, Z. f. physik. Chem. 3, p. 497; Day e Allen, Z. f. physik. Chem. 54, p. 50.

Io presento nella tabella III i dati relativi al volume specifico di miscele di I e S determinato a 24° col metodo della boccetta. Per evitare una ben nota complicazione, ho sperimentato soltanto su miscele il cui punto di congelamento è inferiore a 92°. La curva dei volumi specifici (fig. 3) è una retta il cui prolungamento passa per il volume specifico dello iodio e per quello dello zolfo rombico; risulta confermata dunque la non esistenza di composti fra S e I.

TABELLA III.

I %	Volume a 24°
78,49	0,2610
74,26	0,2722
70,64	0,2840
67,70	0,2900
65,70	0,2964
58,52	0,3173
55,32	0,3263
49,78	0,3400
40,42	0,3630
28,50	0,4015

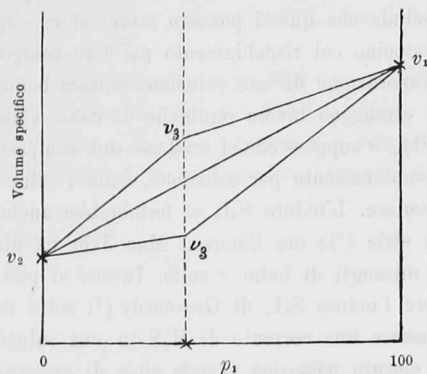


FIG. 2.

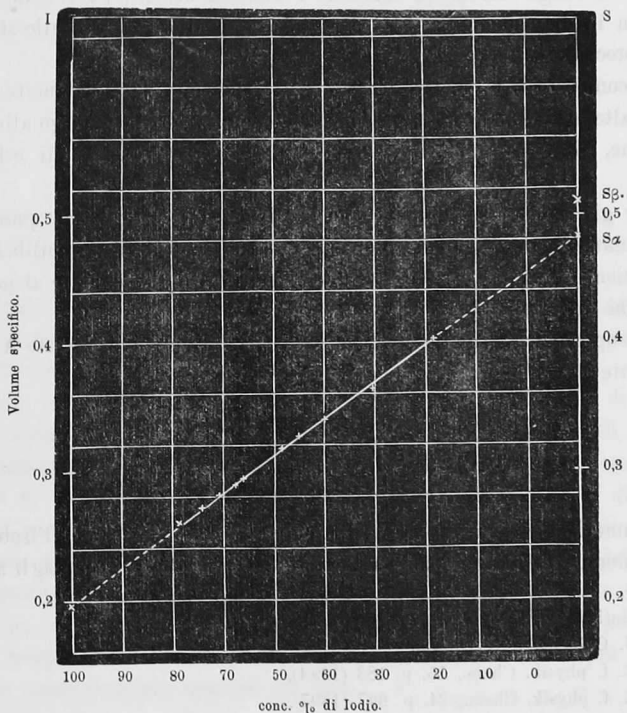


FIG. 3.

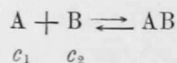
IV.

*Equilibri di saturazione nelle miscele ternarie.* — Che le esperienze di fusione abbiano risultato positivo è condizione soltanto sufficiente, non necessaria, per la esistenza di un composto: quindi, l'aver nelle parti precedenti dimostrato che non si formano per via diretta ioduri di zolfo, non esclude che questi possano ottenersi con speciali procedimenti chimici e si dissocino col riscaldamento nei loro componenti. Linebarger osservò che per evaporazione di una soluzione solfocarbonica di I e S nei rapporti atomici si ottengono tavole rombiche di color violetto scuro rispondenti alla formola  $(SI)_n$ , e suppose che si trattasse del composto  $S_2I_2$ : tale composto si dissocia completamente per soluzione, come risulta dalle determinazioni del peso molecolare. L'ioduro  $S_2I_2$  si formerebbe anche per azione del  $S_2Cl_2$  sull'ioduro di etile <sup>(1)</sup>; ma Emerson Mac Jvor ha dimostrato che la reazione conduce a miscugli di iodio e zolfo. Invece si può, secondo lo stesso autore, preparare l'ioduro  $S_3I_2$  di Grosourdy <sup>(2)</sup> sotto forma di polvere rossastra facendo passare una corrente di  $H_2S$  in una soluzione acquosa di tricloruro di iodio e cloruro potassico, avendo cura di arrestare l'azione del gas prima che l'ioduro stesso venga ridotto ad HI e S. I solventi neutri <sup>(?)</sup> dell'iodio e dello zolfo non lo dissociano. La mia attenzione si è allora rivolta allo studio di questi processi.

Il composto  $S_2I_2$  che si dissocia nelle sue soluzioni e da queste cristallizza inalterato (Linebarger), avrebbe un comportamento analogo alle forme racemiche, ai pierati e a molti sali doppi e sali con acqua di cristallizzazione.

Per gli studi di Behrend <sup>(3)</sup> e di Kuriloff <sup>(4)</sup> è noto che questo caso di dissociazione in soluzione obbedisce alle stesse leggi dell'equilibrio nella dissociazione di un solido in uno o più componenti gassosi, cioè al principio dell'azione di massa <sup>(5)</sup>.

Si supponga che due componenti A e B formino il composto AB completamente dissociato nel solvente S; la relazione:



viene numericamente rappresentata dall'equazione  $c_1 \cdot c_2 = K$  dell'isoterma di dissociazione, che in questo caso è una iperbole equilatera riferita agli asintoti.

<sup>(1)</sup> Guthrie J. Chem. Soc., 14, p. 57.

<sup>(2)</sup> J. Chim. Méd., 9, p. 429.

<sup>(3)</sup> Z. f. physik. Chem., 15, p. 183 (1894).

<sup>(4)</sup> Z. f. physik. Chem., 24, p. 697 (1897).

<sup>(5)</sup> Nernst, Theoretical Chemistry, p. 477.



Se la dissociazione è polimolecolare, l'equazione  $c_1^m \cdot c_2^n = K$  rappresenta una iperbole d'ordine superiore.

Dunque, per verificare se dalle soluzioni comuni dei componenti: iodio e zolfo si separa un composto  $4I_2 + S_8 \rightleftharpoons 4S_2I_2$ , basta esaminare come varia (a  $t = \text{cost}$ ) la solubilità di un componente per aggiunta dell'altro; la cristallizzazione frazionata conduce al medesimo scopo, ma presenta l'inconveniente della separazione (per l'analisi) della fase solida. Nel nostro caso il prodotto  $c_1^4 \cdot c_8$  dovrebbe rimanere costante.

Riporto (Tabella IV) una serie di esperienze riguardanti la solubilità dell'iodio nelle soluzioni di zolfo in una miscela di  $CHCl_3$  e  $CS_2(3:1)$ . L'aggiunta di solfuro di carbonio ha per iscopo di aumentare la solubilità dei componenti senza oltrepassare il limite oltre il quale non valgono i confronti teorici precedenti.

TABELLA IV.

S	I
in 10 cc. di soluzione	
gr. 0,0000	gr. 0,7390
" 0,0817	" 0,7379
" 0,1015	" 0,7392
" 0,1428	" 0,7401
" 0,2010	" 0,7388
" 0,2518	" 0,7397
" 0,3072	" 0,7395
" 0,3854	" 0,7386
" 0,4366	" 0,7398
" 0,4508 (satura)	" 0,7404

Come si vede, la concentrazione dello iodio non muta per aggiunta di quantità crescenti di zolfo: le fasi solide ottenute per cristallizzazione non sono dunque che semplici miscugli meccanici.

Allo stesso risultato si giunge anche studiando i fenomeni di congelamento completi nelle miscele ternarie. Per le ricerche sperimentali, come per le considerazioni teoriche di G. Bruni (<sup>1</sup>), è risultato che gli equilibri in sistemi di due componenti valgono altresì per quelli in sistemi di tre componenti, uno dei quali sia (in quantità costante) il solvente degli altri due. Partendo da soluzioni sature di un componente, per aggiunta dell'altro si può descrivere tutta la curva di congelamento la quale presenta un punto eutectico, uno o più punti di massimo, un andamento continuo secondo che i due componenti non diano alcun composto, formino uno o più composti, o siano completamente isomorfi fra loro.

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. It., 1898, 2, p. 508.

Per considerare solo il caso che c'interessa, anche se il composto AB è più o meno dissociato in soluzione, risulta dalla regola delle fasi, che la curva deve presentare un punto di massimo in corrispondenza del quale il soluto e la fase solida hanno la composizione del composto stesso. Il principio di massa conduce allo stesso risultato: infatti un punto di massimo significa qui un minimo nella somma  $c_1 + c_2$  delle molecole dei componenti in soluzione.

Posto  $c_1 + c_2 = S$ , l'equazione  $c_1 \cdot c = K$  diviene  $c_1^2 - Sc_1 + K = 0$ , equazione iperbolica in cui  $S$  è minimo per  $c_1 = \sqrt{K}$ , cioè per  $c_1 = c_2$ . Questa eguaglianza esprime appunto la composizione di AB: il calcolo può estendersi ai casi più complessi (1).

I risultati delle determinazioni crioscopiche da me eseguite in bromuro di etilene (Tabella V), dimostrano che, tanto partendo da soluzioni sature di iodio e aggiungendo zolfo, quanto procedendo in senso inverso, si raggiunge lo stesso punto criodratrico doppio: la concentrazione della soluzione criodratrica doppia dedotta coll'analisi è nel primo caso  $I = 5,926\%$ ,  $S = 1,563\%$ ; nel secondo,  $I = 5,919\%$ ,  $S = 1,570\%$ , cioè praticamente la stessa. Dunque dalle soluzioni dei due componenti non cristallizza alcun composto.

TABELLA V.

Solvente	I	S	T
	gr.	gr.	
gr. 50,00	—	—	9°,56
"	0,7964	—	8,82
"	1,7800	—	7,91
"	soluz. satura	—	6,81
"	—	0,2084	6,61
"	—	0,5641	6,31
"	—	soluz. satura	6,09
"	—	—	9,56
"	—	0,4410	9,16
"	—	soluz. satura	8,83
"	0,8615	—	8,01
"	2,2340	—	6,76
"	soluz. satura	—	6,09

Ho fatto inoltre alcuni tentativi per confermare l'esistenza dell'ioduro  $S_3I_2$ , ma con risultato negativo. Precipitando frazionatamente con idrogeno solforato una soluzione acquosa di  $ICl_3$  e  $KCl$ , ho bensì ottenuto una porzione con l'aspetto

(1) Si noti però che l'applicazione ai fenomeni di congelamento non è rigorosa pel fatto che la temperatura non rimane costante.

descritto (rossastro) e con una composizione assai prossima a quella richiesta da  $S_3I_2$ : ma essa non resiste ai solventi ( $CS_2$ ,  $C_2H_4Br$ ...) liberando una buona parte dello zolfo che contiene (modificazione insolubile in  $CS_2$ ). Il fatto poi che nella massa si osservano distintamente per ingrandimento cristallini di iodio, convalida l'ipotesi che si tratti di miscele. Altrettanto dicasi per il così detto ioduro di zolfo di Prunier che ho preparato seguendo le norme date da questo autore (1).

*Conclusioni.* — 1. È esclusa la formazione di composti fra zolfo e iodio per fusione reciproca; non esiste isomorfismo nè totale nè parziale fra i due componenti.

2. La curva dei volumi specifici delle miscele è una retta che congiunge il volume specifico dei componenti.

3. Gli ioduri  $S_2I_2$  ed  $SI_6$  ottenuti per cristallizzazione dalle soluzioni, sono miscugli meccanici di zolfo e iodio: un miscuglio è forse anche l'ioduro  $S_3I_2$ .

*Appendice.* — Il presente lavoro era già completato quando comparve sulla Zeit. für anorg. Chem. (B. 58, p. 338, [1898]) una Memoria di F. Ephraim sullo stesso argomento: « Ueber die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Iod ». Anche l'autore eseguisce l'analisi termica, dai cui risultati conclude: « Iod vermag etwa 7-8 % Schwefel aufzunehmen, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel dagegen scheint auch mit sehr geringer Mengen Iod keine Mischkrystalle zu bilden ».

Le mie esperienze escludono invece in modo evidente che possa parlarsi di parziale isomorfismo.

Inoltre ripete con risultati negativi le determinazioni ebullioscopiche di Linebarger (solvente  $CS_2$ ), che per le ragioni addotte non hanno alcun valore per decidere sull'esistenza di ioduri allo stato solido.

(1) Journ. de Chim. Ph. [6] 2, p. 505; 9, p. 421.