

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

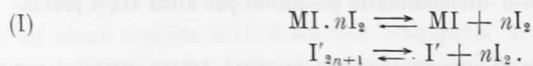
1908

Fisica. — *Sui polioduri* ⁽¹⁾. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Le soluzioni acquose dell'acido iodidrico e degli ioduri metallici hanno la proprietà, da tempo riconosciuta e studiata ⁽²⁾, di sciogliere notevoli quantità di iodio: spetta a Le Blanc e Noyes, e a Paternò e Peratoner ⁽³⁾ il merito di avere con misure chimico-fisiche riconosciuto in questo fenomeno la formazione di combinazioni complesse (polioduri) della formola generale $M' I. nI_2$.

Ricorrendo a determinazioni crioscopiche, osservarono che il punto di congelamento di una soluzione acquosa di KI non varia per aggiunta di iodio; è chiaro che praticamente tutto l'iodio si combina col KI. Inoltre la considerevole diminuzione della conducibilità elettrica anche per soluzioni diluite, depone chiaramente per l'esistenza di un ione complesso (I'_{2n+1}), la cui velocità di spostamento è minore ⁽⁴⁾. E poichè, infine, le soluzioni dell'iodio nel KI conservano tutte le reazioni dell'iodio libero, quale ad es. la titolazione con iposolfito, e da esse il metalloide può venire completamente estratto con solfuro di carbonio, etere, ecc., o con una corrente d'aria, Le Blanc e Noyes conclusero che i polioduri, rispettivamente i loro anioni, sono in soluzione in parte scissi nei loro componenti secondo l'equilibrio:



Se ben si osserva, il risultato delle determinazioni crioscopiche precedenti presuppone che il polioduro risultante sia elettroliticamente dissociato in egual grado dell'ioduro semplice: ma ulteriori e più esatte misure di Y. Osaka ⁽⁵⁾ provano che il punto di congelamento va continuamente elevandosi, benchè in piccola misura: cioè che la dissociazione del KI_{2n+1} è più debole di quella del KI.

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

⁽²⁾ Dossius e Weith, in *Zeit. für Chem.* (1869), pag. 379; Brunner, in *Z. f. physik. Chemie*, 26, pag. 150.

⁽³⁾ *Z. f. physik. Chem.*, 6, pag. 401; cfr. anche Paternò e Peratoner, in *Gazz. chim. italiana*, 1891, pag. 110.

⁽⁴⁾ Cfr. Walden e Centnerszwer, in *Z. f. anorg. Chem.*, 30, pag. 179; Burgess e Chapman, *C. C.*, 1904, I, pag. 1241.

⁽⁵⁾ *Z. physik. Chem.*, 38, pag. 743.

Rimaneva tuttavia da stabilire il valore di n : a tale scopo Jakowkin ⁽¹⁾ riprese lo studio dell'equilibrio (I) col metodo del coefficiente di ripartizione.

Se una soluzione acquosa di KI si dibatte con CHCl_3 contenente iodio, questo si ripartisce fra i due strati in rapporto indipendente dalla concentrazione; si può in tal modo dedurre la quantità x (per unità di volume) dell'iodio libero nello strato acquoso e calcolare la costante di dissociazione

$$K = \frac{x^n (a - 1 + x)}{(1 - x)^n v}$$

relativa all'equilibrio (I), in cui v è il volume occupato da una molecola di iodio e da a molecole di KI.

Risultò che per soluzioni diluite K è costante se si suppone $n = 1$: esse contengono dunque essenzialmente KI_3 . Aumentando la concentrazione del KI la costante diminuisce: il che indica il comparire di poliioduri superiori ($\text{KI}_5, \text{KI}_7, \dots$) i quali però per la legge delle masse esisteranno in equilibrio coi loro componenti anche in soluzione diluita per quanto in misura minima. Il gruppo I'_3 si comporta come un ione monovalente autonomo perchè in soluzione diluita tutti i triiodidi metallici $\text{LiI}_3, \text{NaI}_3, \text{KI}_3, \frac{\text{Ba}}{2} \text{I}_3$ sono egualmente scissi nei loro componenti.

Posto dunque $\text{KI}_3 \rightleftharpoons \text{KI} + \text{I}_2$, se si varia la concentrazione del KI mantenendo continuamente il sistema saturo rispetto all'iodio il rapporto $\frac{\text{KI}_3}{\text{KI}}$ deve rimanere costante: questa conseguenza della legge delle masse attive venne verificata da Noyes e Seidensticker ⁽²⁾ i quali determinarono con un'accurata serie di esperienze la solubilità dell'iodio in soluzioni diluite di KI.

Dawson e i suoi collaboratori continuando le misure del coefficiente di ripartizione ⁽³⁾ furono condotti casualmente a dimostrare la formazione di poliioduri anche in molti solventi organici ⁽⁴⁾, e a stabilire che il tipo limite dei poliioduri più elevati è in soluzione, come allo stato solido ⁽⁵⁾, $\text{M}'\text{I}_3$.

Questi sono i più importanti risultati a cui ha condotto lo studio del fenomeno di solubilità.

Già da tempo ho intrapreso una serie di ricerche, che fanno parte di un più vasto disegno, per chiarire alcune particolari questioni inerenti ai poliioduri; credo però conveniente, anche per prender data, di comunicare in forma succinta i primi risultati ottenuti, riserbandomi di estenderli e di riferirne in seguito tutti i necessari dettagli.

⁽¹⁾ Z. physik. Chem., 13, pag. 539; 20, pag. 19. Cfr. anche Schükarew, in Z. f. physik. Chem., 38, pag. 543.

⁽²⁾ Z. f. physik. Chem., 27, pag. 357.

⁽³⁾ Z. f. physik. Chem., 56, pag. 605; C. C., 1901, I, pag. 214.

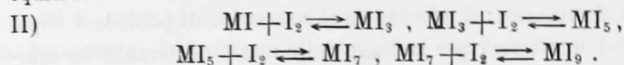
⁽⁴⁾ Journ. of Chem. Soc., 81, pag. 524; 85, pp. 467, 796.

⁽⁵⁾ Strömholm., in Journ. prakt. Chem. N. F., 67, pag. 345.

II.

La prima questione trattata riguarda l'influenza dei solventi sul rapporto $\frac{x}{y} = \theta$ fra la conc. x in gr. mol. dell'iodio sciolto e la conc. y di uno stesso ioduro (KI), insolubile per sè, che passa in soluzione per formazione di poliioduri (KI_{2n+1}): y è funzione di x la cui espressione analitica deriva dalla natura dell'equilibrio di saturazione.

È stato dimostrato (1) che nell'assorbimento di un ioduro da parte delle soluzioni di iodio si forma non un solo poliioduro, ma tutta una serie in equilibrio:



la quale si sposta in modo continuo da sinistra a destra aumentando la con-

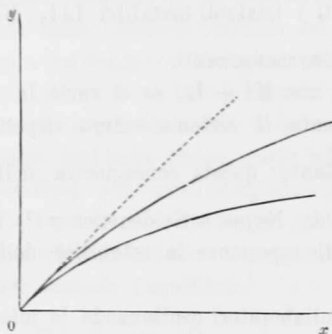


FIG. 1.

menta progressivamente la proporzione dei poliioduri superiori, ed il rapporto $\frac{x}{y}$ va continuamente crescendo. Nel primo caso la funzione y è rappresentata, in un sistema di assi ortogonali, da una retta passante per l'origine: nel secondo, y assume invece la forma di una curva più o meno concava rispetto all'asse x , di cui la retta precedente è praticamente la tangente nel punto O (fig. 1).

Dawson riconobbe che oltre l'acqua, di cui si erano esclusivamente occupati gli sperimentatori precedenti, anche l'alcool metilico, etilico ed isocentrizzazione dell'iodio. E in vero, in soluzione diluita interviene essenzialmente il primo equilibrio, cioè la formazione del triioduro, il che conduce alla costanza del rapporto $\frac{x}{y}$: ma in soluzioni di concentrazione crescente au-

(1) Cfr. specialmente i lavori di Dawson, loc. cit.

butilico, il bromuro, il cianuro e l'acetato di etile, i nitroderivati in genere favoriscono la formazione di polioduri, mentre ne sono incapaci gli idrocarburi e quasi tutti i loro derivati alogenati.

Non si occupò di stabilire in che relazione il fenomeno stia con le proprietà dei solventi; solo a proposito dei nitroderivati dice che il gruppo NO_2 è probabilmente un fattore che promuove la formazione dei polioduri.

Io sto completando l'esame dei solventi, e posso intanto concludere che in generale tutti gli alcoli, gli acidi, gli esteri, i chetoni, i ciano- e nitroderivati (sui quali, ben inteso, non agisca l'iodio chimicamente) permettono la formazione di polioduri: la velocità di assorbimento per soluzioni diluite e la solubilità del KI in presenza di iodio sono poi in chiara dipendenza dalla natura del mezzo: si può dire in modo approssimato che aumentano colla costante dielettrica del solvente. Sono note le analoghe regolarità stabilite dai lavori di Menshutkin ⁽¹⁾ e di Walden ⁽²⁾.

Invece gli eteri, le aniline, gli idrocarburi e i loro derivati alogenati, sostanze tutte con piccola forza dissociante, non sciolgono i polioduri. Non deve dimenticarsi che si tratta anche qui di relazioni empiriche a cui non mancano diverse eccezioni ⁽³⁾.

Fra i solventi nominati, ho scelto quelli in cui l'ioduro potassico fosse insolubile o quasi, ed ho determinato diversi valori del rapporto di θ a 20° , seguendo il metodo analitico di Dawson. È risultato che nei solventi a funzione chimica analoga, per es. nella serie degli alcoli (etilico, propilico, butilico, amilico, benzilico), il rapporto θ aumenta a parità di x — e quindi l'assorbimento di KI diminuisce — coll'aumentare del peso molecolare di ogni termine, cioè in generale coll'aumentare del suo potere anomalizzante e col diminuire della sua costante dielettrica.

Tutti i dati relativi a queste esperienze saranno pubblicati fra breve in altro luogo.

Un confronto, sebbene ancora incompleto, stabilito fra solventi di varia natura chimica, come per es. nella serie: alcool etilico, ac. acetico, etere acetico, nitrobenzolo, bromuro di etile (idrocarburi), dimostra che l'assorbimento del KI dipende più dal potere anomalizzante che da quello dissociante. È noto che fra le due costanti esiste una relazione di reciprocità solo molto approssimata: solventi come il nitrobenzolo, che hanno una costante dielettrica elevata e superiore a quella dell'ac. acetico, sono associanti rispetto ai corpi ossidrilati, quasi come gli idrocarburi, e gli esteri in genere, pur possedendo delle costanti molto basse, non favoriscono in modo notevole anomalie crioscopiche.

⁽¹⁾ Z. f. physik. Chem., 6, pag. 41; 34, pag. 157, ecc.

⁽²⁾ Z. f. physik. Chem., 61, pag. 633.

⁽³⁾ Cfr. l'articolo di Walden nella Rivista di scienza, anno I, vol. 2°, n. 4; Carrara, in Gazz. Ch. It., 1907, I, pag. 525.

Ora i solventi che aumentano il rapporto θ , si seguono nell'ordine: $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ($D=9,7$); $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (6,11); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (25,8); $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (36,4); $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (9); [idrocarburi (2)], che non è certo quello in cui diminuiscono le rispettive costanti dielettriche D (numeri fra parentesi), ma piuttosto quello in cui aumenta il potere anomalizzante: i gruppi $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{OH}$,

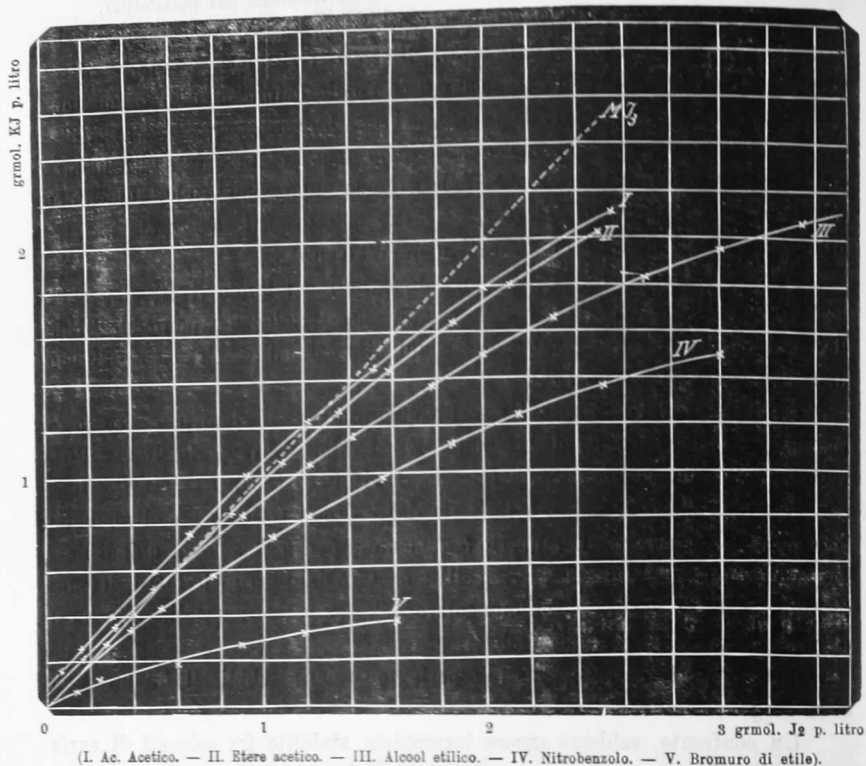


FIG. 2.

$-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$ stanno infatti in buon accordo colla serie stabilita da Auwers⁽¹⁾, per quanto non siano uniti allo stesso radicale.

Mi limito qui a riportare la grafica (fig. 2) che rappresenta la funzione y nei solventi studiati e che illustra le considerazioni precedenti.

Tolgo poi dalle numerose tabelle, sui dati delle quali son costruite le curve, i seguenti valori che assume θ nei vari solventi a parità di x .

(¹) Z. f. physik. Chem., 42, pag. 513.

	Ac. acetico	Etere acetico	Alcool etilico	Nitrobenzolo	Bromuro di etile	Benzolo
I ₂ grmol. p. litro .	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
KI " " . . .	0,511	0,490	0,520	0,414	0,140	0
θ	0,978	1,020	0,961	1,208	3,571	∞
I ₂ grmol. p. litro .	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	—
KI " " . . .	1,460	1,400	1,220	0,960	0,350	—
θ	1,027	1,072	1,23	1,563	4,286	—
I ₂ grmol. p. litro .	2,500	2,500	2,500	2,500	—	—
KI " " . . .	2,080	1,980	1,730	1,380	—	—
θ	1,202	1,263	1,445	1,816	—	—

I valori di θ a basse concentrazioni di iodio, divergono alquanto per l'ac. acetico e l'alcool perchè in questi solventi il KI è un po' solubile: in soluzioni concentrate la solubilità del KI diviene trascurabile.

Mi astengo per ora dal proporre una spiegazione di questi risultati empirici per quanto sembri naturale che debba ricercarsi nell'influenza del potere associante sulla complessità dei poliioduri: conclusioni sicure possono dedursi soltanto quando sarà possibile determinare quantitativamente la concentrazione dei singoli poliioduri per ogni concentrazione di iodio.

III.

Come per uno stesso ioduro (KI) la natura dei solventi ha influenza sul rapporto $\frac{x}{y}$ così, per uno stesso solvente, il rapporto medesimo dipende dalla natura degli ioduri.

Quando le soluzioni di iodio sono diluite (sempre in equilibrio con MI per fase solida) agli ioduri di uno stesso gruppo del sistema periodico (alcalini, alcalino-terrosi) corrispondono valori di θ quasi coincidenti; ma per soluzioni concentrate compaiono delle deviazioni in un senso determinato che sembrano in relazione col carattere elettropositivo del metallo.

Già Dawson (loc. cit.) sperimentando in nitrobenzolo sulla serie NaI, KI, RbI, aveva osservato per eguali concentrazioni di iodio diversi valori di θ dovuti, com'egli si esprime, alla differenza di stabilità dei poliioduri corrispondenti ai vari metalli.

Mettendo in curva colla rappresentazione adottata i suoi risultati, si ottiene la fig. 3.

Come si vede, l'assorbimento dell'ioduro MI per opera di soluzioni nitrobenzoiche di iodio, diminuisce col carattere elettropositivo del metallo M.

Prima di generalizzare deve attendersi il risultato di esperienze che ho in corso (anche su equilibri con iodio come fase solida) per le serie LiI,

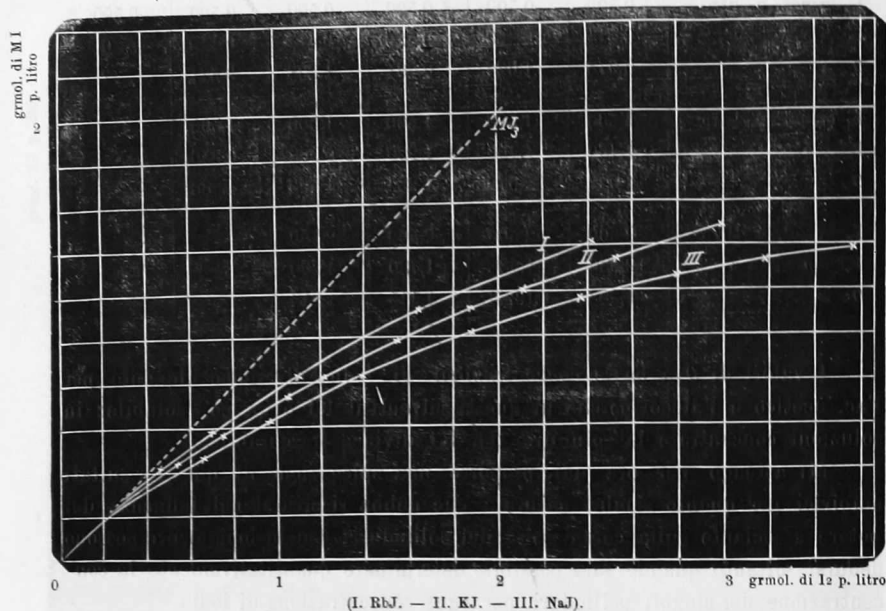


FIG. 3.

NaI, KI, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$; CaI_2 , SrI_2 , BaI_2 ; MgI_2 , ZnI_2 , CdI_2 , HgI_2 in opportuni solventi, e sulle quali spero di poter presto riferire.

Chimica. — *Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina*⁽¹⁾. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'artemisina fu isolata per la prima volta dalle acque madri della santonina da Merck⁽²⁾, il quale ne stabilì la formula $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, la considerò come una ossisantonina e ne descrisse il composto d'addizione con cloroformio.

Freund e Mai⁽³⁾ dimostrarono in seguito che essa è il lattone di un acido monobasico, di cui descrissero i sali di bario, d'argento e l'etere me-

⁽¹⁾ Ch. Zeit. ref. 1898, pag. 903; B. B., 1901, III, pag. 3717.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽³⁾ Merck, Annales; Darmstadt, 1894.