

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

metri della teoria, a me pare molto difficile il poter entrare per ora in più minuti dettagli nella discussione delle formule che la teoria ci fornisce.

Qualche luce su tali parametri può gettare il confronto sperimentale tra la separazione delle linee del doublet longitudinale e quella delle linee laterali del triplet. Il metodo da seguirsi in tali confronti, che spero di poter compiere coi mezzi dell'Istituto Fisico di questa Università, è imitato da quello usato dal prof. Corbino in una ricerca ultimamente pubblicata (1) sull'intensità della luce emessa nei vari azimut da una fiamma di sodio soggetta al campo magnetico, ricerca tendente a verificare sperimentalmente le conclusioni del Laue (2). Esso consiste nel far arrivare sulla fenditura di un reticolo la luce emessa nelle direzioni longitudinale e trasversale, per mezzo di opportune riflessioni. Un nicol posto sul percorso della luce trasversale permette (3) di estinguere la componente mediana del triplet e di lavorare quindi anche con campi che non permetterebbero la completa separazione del triplet. Con tale mezzo ottenni già qualche fotografia utilizzabile allo scopo: ma la natura estremamente delicata di tali ricerche, richiede uno studio sufficientemente accurato che spero di poter continuare tra breve.

Chimica. — *Sui pollioduri* (4). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Un gruppo assai esteso di ricerche sui pollioduri riguarda la loro esistenza allo stato solido: Johnson (5) per il primo tentò di isolare i composti KI_3 e NH_4J_3 svaporando in presenza di ac. solforico le soluzioni concentrate dell'ioduro sature di iodio; in seguito Wells e Wheeler (6) descrissero RbI_3 , CsI_3 e CsI_5 . I. Meyer (7) ottenne alcuni pollioduri dei metalli alcalino-terrosi per fusione dei miscugli dei componenti in rapporti molecolari: così preparò pes. il CaI_4 , massa cristallina deliquescente fusibile fra 70° e 80° , che anche a 100° non sviluppa vapori di iodio. Sono riferiti nei testi anche gli io-

(1) Phys. Zeitsch. 9, 669-671, 15 ottobre 1908.

(2) Come è noto, le righe del Sodio si risolvono nel campo magnetico in modo molto complicato, e le verifiche valgono quindi finchè si ammette che le stesse leggi valgono per i triplets e per le separazioni più complicate.

(3) W. Voigt, Drudes Ann. 1, pag. 380, 1900.

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

(5) Jour. Chem. Soc., 33, pag. 397; Chem., N. 34, pag. 222.

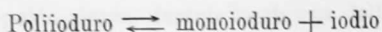
(6) Z. anorg. Chem., 1, pp. 85-442; 2, pag. 225.

(7) Z. anorg. Chem., 30, pag. 113.

duri $\text{CaI}_3 + 15 \text{ acq.}$ e $\text{SrI}_3 + 15 \text{ acq.}$, di cui Mosnier ⁽¹⁾ ammise l'esistenza senza farne l'analisi.

Si conoscono i poliioduri di alcuni metalli pesanti: HgI_4 ⁽²⁾, HgI_6 ⁽³⁾ e AgI_3 ⁽⁴⁾ ottenuti con reazioni secondarie. Moltissimi poliioduri di composti organici azotati (ammoni, aniline, alcaloidi, azocomposti, imidi, ecc.) e dei derivati di iodonio, furono preparati allo stato solido, in generale per cristallizzazione dalle soluzioni dei componenti, da Weltzien ⁽⁵⁾, Muller ⁽⁶⁾, Dafert ⁽⁷⁾, Jörgensen ⁽⁸⁾, Geuther ⁽⁹⁾, Hantzsch ⁽¹⁰⁾, Piutti ⁽¹¹⁾, Willgerodt ⁽¹²⁾ e Strömholm ⁽¹³⁾. Quest'ultimo autore propose inoltre un metodo di ricerca che venne utilmente applicato da Abegg e Hamburger ⁽¹⁴⁾ allo studio dei limiti di esistenza e della stabilità a 25° dei poliioduri solidi dei metalli alcalini.

Si agita l'ioduro semplice con una soluzione di iodio in un solvente (benzolo) in cui praticamente siano insolubili l'ioduro semplice stesso e i poliioduri; quando l'equilibrio è raggiunto, parte dell'ioduro è trasformato in poliioduro, e la concentrazione dello iodio nel liquido (tensione di iodio) è diminuita. Il sistema



è comparabile ad una dissociazione eterogenea: è costituito da due componenti (MI, I) e di tre fasi, due solide ed una gassosa se si considera l'iodio come gassificato nel volume costante del solvente. La monovarianza del sistema richiede quindi che, fissata la temperatura, la tensione di iodio rimanga costante qualunque sia l'eccesso di iodio introdotto, purchè siano presenti le due fasi solide: l'aggiunta di iodio non produrrà che una trasformazione del mono in poliioduro. Quando tutto l'ioduro è scomparso, il sistema diventa bivalente, e anche a temp. cost. sarà possibile aumentare la conc. dell'iodio sino a che non compaia un poliioduro superiore come fase

⁽¹⁾ Ann. Chim. Phys., 12, pag. 374.

⁽²⁾ Hunt. Journ. prakt. Chem., 14, pag. 120.

⁽³⁾ Jörgensen, Journ. prakt. Chem., 2, pag. 347.

⁽⁴⁾ Schmidt, Z. anorg. Chem., 9, pag. 418.

⁽⁵⁾ Lieb. Ann., 108, pag. 1.

⁽⁶⁾ Lieb. Ann., 108, pag. 5.

⁽⁷⁾ Monatsh., 4, pag. 496.

⁽⁸⁾ Journ. prakt. Chem., 2-3-14-15.

⁽⁹⁾ Journ. prakt. Chem., 240, pag. 63.

⁽¹⁰⁾ Ber. d. deut. Chem. Gesell., 28, pag. 2754.

⁽¹¹⁾ Gazz. Chim. Ital., 25, pag. 518.

⁽¹²⁾ Ber. d. deut. Chem. Gesell., 40, pag. 4066.

⁽¹³⁾ Journ. prakt. Chem., 67, pag. 345; Z. f. physik. Chem., 44, pag. 721.

⁽¹⁴⁾ Z. anorg. Chem., 50, pag. 403.

L'ispezione delle figure 1^a e 2^a dimostra che si ottengono tre tipi di curve:

1°) Curve criodratice. Si riferiscono ad ioduri inorganici il cui catione è poco elettropositivo: p. es. all'ioduro HgI_2 (curva I). In questo caso alla temperatura di fusione non esistono poliioduri.

2°) Curve del tipo descritto da Kremann (¹). Appartengono ad ioduri

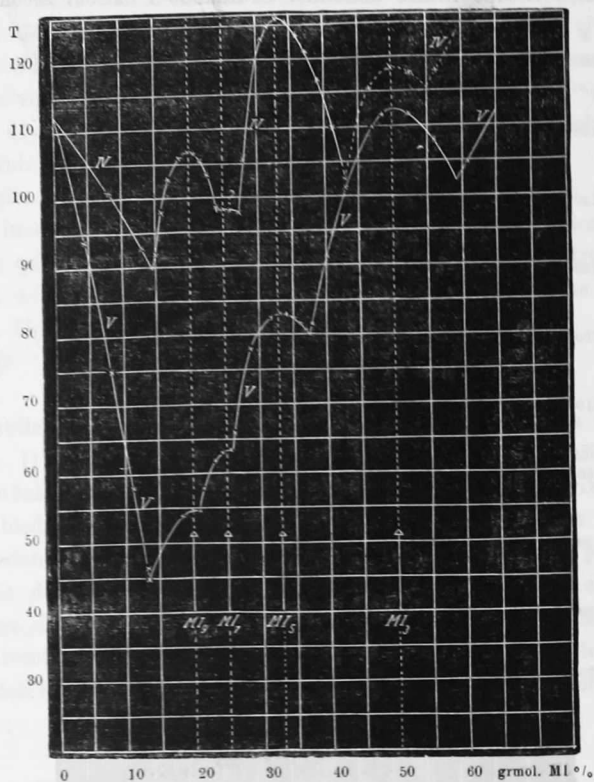


FIG. 2.

inorganici alcalini ed alcalino-terrosi, come gli ioduri KI (curva II) e CaI_2 (curva III): i poliioduri che si formano sono in grado rilevante dissociati.

3°) Curve a punti di massimo. Si ottengono cogli ioduri ammoniaci organici, come $(CH_3)_4NI$ (curva IV) e $C_6H_5(CH_3)_3NI$ (curva V); i poliioduri relativi sono stabili al punto di fusione e si presentano successivamente da MI_3 ad MI_9 , vale a dire dalla forma minima alla forma limite.

(¹) Monatsch., 25, pag. 1215.

Nelle tabelle seguenti riporto i dati che si riferiscono agli esempi addotti e coi quali si sono decritte le curve.

SISTEMA: I + Hg I ₂		SISTEMA: I + KI (1)		SISTEMA: I + Ca I ₂	
grmol. di Hg I ₂ %	T	grmol. di KI %	T	grmol. di Ca I ₂ %	T
0	112°	0	112°	0	112°
4.8	107.8	3.9	109.1	7.9	99
9.5	104	12.6	97	15.01	82.6
16.8	107 (101.4)	19.4	84	20.2	72.3
23.01	118 (101.4)	25	81.3	23.04	73.4
32.5	134.5 (101.4)	32.4	82.2	24.93	74.7
		35	82	27.34	74.85
		45.7	81.9	30.84	74.8
		50	82	43.4	74.5
		53	83.2	54.91	77.2

Le miscele di iodio e ioduro mercurico hanno il punto criodratrico a 101.4; le temperature di congelamento sul ramo della curva che va al punto di fusione del HgI₂ (250° circa) si determinano con qualche difficoltà, mentre sono ben netti i punti eutectici (numeri fra parentesi). È da notarsi che Timmermans (2), determinando il peso molecolare del HgI₂ in iodio, trovò valori superiori ai teorici, dovuti secondo l'autore a una parziale polimerizzazione del sale disciolto, o alla formazione di polioduri. Quest'ultima ipotesi, a parte il risultato negativo delle mie misure, non è accettabile a priori: basta riflettere che una combinazione fra sostanza e solvente come quella invocata HgI₂.nI₂ mentre lascia invariato il numero di molecole del soluto, fa diminuire le molecole del solvente e aumenta così la concentrazione. Ne risulta un abbassamento maggiore, e quindi un peso molecolare minore.

Le esperienze con CaI₂ mostrano che la temperatura 70°-80° non è il vero punto di fusione dell'ioduro CaI₄, come l'aveva supposto Meyer, perchè nella fase liquida l'ioduro CaI₄ (e probabilmente anche gli altri polioduri superiori che contemporaneamente si formano) è in equilibrio coi suoi prodotti di scomposizione Ie CaI₂.

Le curve II e III non permettono di concludere sull'esistenza di speciali polioduri: in luogo dei tratti con punti di massimo, presentano quasi una retta che congiunge i due eutectici.

(1) Questi valori sono tolti dal citato lavoro di Abegg e Hamburger.

(2) Journ. Chim. Phys., 4, pag. 170.

SISTEMA: I + (CH₃)₄NI

conc.	T	conc.	T	conc.	T	conc.	T
0	112°	19.27	106.7°	26.25	98.2	38.44	117°
7.767	101	20	106.4	27.08	105.5	40.16	110
12.9	93.8	20.73	105.5	29.8	124	43.14	102.5
14.9	92	21.67	103.6	30.52	125.1	46.62	115.5
16	98	22.79	98.5	31.89	126.1	49.72	118.5
16.86	103	23.82	98.4	33.31	125.85	52.18	117.5
18	106	24.93	98.3	35.08	124.2	54.78	117.6

SISTEMA: I + C₆H₅(CH₃)₃NI

conc.	T	conc.	T	conc.	T	conc.	T
0	112°	20.41	55.2	29.39	78°	40.52	91.5
4.2	93.7	21.21	55.15	31.76	82.7	43.3	101.2
8.25	75.6	22.06	58.2	33.15	83.4	46.7	110
11.2	58	23.5	62.15	34.07	83.3	48.9	112.4
13.31	46.4	24.51	63.1	35.04	83	51.9	112
13.8	45.3	25.22	63.2	35.98	82.2	56.0	108
18.46	54	25.89	63.5	36.90	80.8	58.7	104.9
19.67	55.25	26.5	66	38.1	81.21	—	—

I quattro punti di massimo della curva V corrispondono a temperature 112°, 4-83°, 4-63°, 2-55°, 25 che vanno progressivamente diminuendo col aumentare della complessità dei polioduri R₄NI₃, R₄NI₅, R₄NI₇, R₄NI₉.

Nel caso IV hanno invece un andamento irregolare, che mi propongo di confermare con una nuova serie di misure: può darsi che la grande igroscopicità delle miscele abbia alterato specialmente gli ultimi valori (tratto punteggiato della curva); il polioduro (CH₃)₄NI₉ cristallizza in bellissimi aghi serici filamentosi.

Queste esperienze verranno estese ad altri ioduri organici.

Il confronto stabilito precedentemente fra le curve di fusione, conferma ed estende la regolarità dimostrata da Abegg e Hamburger che: la stabilità dei polioduri allo stato solido varia nello stesso senso del carattere elettropositivo del metallo o del radicale cationico.