

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Equilibrio tra il cloruro rameoso ed il cloruro rameico in soluzione cloridrica* (1). Nota di G. POMA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che i sali aloidi di vari metalli hanno l'attitudine di unirsi tra di loro per costituire dei composti di secondo ordine, di natura salina, che Werner (2) propone di chiamare alogenosali, analogamente a quanto si usa per gli ossisali e per i solfosali. Anche per questi sali complessi vale, secondo Werner (2), il numero di coordinazione *sei*, inteso al solito come il massimo numero di atomi di alogeno, che possono trovar posto attorno all'atomo centrale dell'ione complesso.

Esistono sali aloidi capaci di reagire come se fossero alogenoanidridi acide, mentre altri sali aloidi, e specialmente gli alcalini, hanno spiccate proprietà elettropositive, giacchè, unendosi con le alogenoanidridi, sono capaci di dare origine a sali complessi, ai quali forniscono il catione metallico.

Werner (2) prima e poscia Pfeiffer (3) fecero un elenco completo di tutti gli alogenosali conosciuti.

Gli ioni del rame, nei due gradi di ossidazione in cui possono esistere, essendo debolmente elettroaffini, hanno in modo molto spiccato l'attitudine di associarsi a molecole neutre per dar luogo a ioni complessi di più elevata elettroaffinità. Questa tendenza è tanto notevole che persino nelle soluzioni concentrate di un unico sale rameico si formano ioni complessi dovuti all'associarsi dell'ione Cu^{++} con molecole del solvente ed anche con molecole non dissociate dello stesso sale presente nella soluzione (4).

Tra i sali rameici capaci di presentare in modo evidente l'attitudine ad originare molecole complesse, è anche il CuCl_2 . Il fatto che le sue soluzioni presentino, a seconda delle concentrazioni e delle temperature, colorazioni diverse che variano tra l'azzurro ed il verde, sta a provare la formazione di ioni complessi, probabilmente idrati, di cui varia la costituzione con la temperatura e con la concentrazione (5). Queste variazioni di colore delle soluzioni, possono anche essere ottenute aggiungendo quantità abbastanza elevate di cloruri fortemente dissociati, mentre l'aggiunta dei cloruri di me-

(1) Questo lavoro venne cominciato per consiglio del prof. R. Abegg nell'Istituto Chimico dell'Università di Breslavia; venne compiuto nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Parma diretto dal prof. G. Plancher.

(2) *Ztschr. anorg. Chem.* 19, 158.

(3) *Ztschr. anorg. Chem.* 31, 191.

(4) Abegg und Auerbach. *Handb. anorg. Chem.* II B. 1 Abtheilung, S. 493.

(5) Kohlschütter, *Ber.* 37, 1153; Lewis, *Ztschr. phys. Chem.* 52, 224; 56, 223.

talli poco elettroaffini ha l'effetto di scomporre gli ioni complessi prima esistenti, ripristinando la colorazione azzurra.

Il CuCl_2 forma con HCl tre cloroacidi diversi (1): CuCl_3H (2); CuCl_4H_2 (3); CuCl_5H_3 ; a seconda delle concentrazioni; io infatti ho potuto constatare, ricorrendo ad una cellula elettrolitica di grande capacità ($C = 218, 4$) che, mentre una soluzione 4/N di HCl aveva una conducibilità specifica di 0,821, una soluzione ugualmente 4/N di HCl , ma che di più conteneva circa una mezza grammimolecola per litro di CuCl_2 , aveva una conducibilità specifica di 0,659. Questo fatto è sicuramente causato dalla diminuzione del numero totale degli ioni, dovuta alla formazione di acidi di elevata complessità, giacchè semplici variazioni del grado di dissociazione e della mobilità degli ioni complessi formati, non basterebbero a spiegare una così forte diminuzione della conducibilità specifica.

Il cloruro rameoso, insolubile nell'acqua, viene da questa facilmente idrolizzato; esso però si scioglie, senza scomporsi, nelle soluzioni acquose di HCl o di cloruri metallici notevolmente dissociati, dando origine rispettivamente a cloroacidi od a clorosali.

Le misure di solubilità del CuCl in HCl vennero eseguite da Le Chatelier (4) e da Engel (5), come pure da Abel (6); il risultato di tali misure fa ritenere probabile l'esistenza di due cloroacidi, il primo della forma CuCl_2H e il secondo della formula CuCl_3H_2 , a seconda della concentrazione dell'acido cloridrico. Per spiegare questi risultati è opportuno tener presente che l'ione rameoso invece della forma Cu^{+2} , un tempo ritenuta probabile, ha la forma Cu , come hanno esaurientemente dimostrato i lavori di Abegg (7) di Luther (8) e specialmente di Bodländer e Storbeck (9).

È noto il fatto che sbattendo il CuCl con una soluzione cloridrica di CuCl_2 si osserva che una certa quantità di CuCl va in soluzione, mentre il liquido assume una tinta bruna caratteristica, di cui cresce l'intensità col crescere della concentrazione di HCl e di CuCl_2 ; per diluizione con acqua tali soluzioni lasciano precipitare il CuCl .

Era logico ritenere che in tali condizioni dovessero formarsi uno o più clorosali complessi, dovuti all'associarsi delle molecole di CuCl con altre molecole di CuCl_2 . Lo stabilire la natura e la costituzione di questi cloro-

(1) Engel, *Compt. rend.* 106, 273.

(2) Sabatier, *Compt. rend.* 106, 1724.

(3) Neumann, *Monatsh. Chem.* 15, 489.

(4) *Compt. rend.* 89, 814.

(5) *Ann. Chim. et Phys.* 17, 376.

(6) *Ztschr. anorg. Chem.* 26, 361.

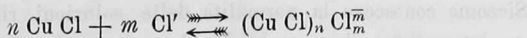
(7) *Ztschr. f. Elektrochem.* 9, 569.

(8) *Ztschr. phys. Chem.* 34, 488; 36, 385.

(9) *Ztschr. anorg. Chem.* 31, 1 e 458.

sali è questione notevolmente complessa sia perchè la presenza di forti quantità di HCl rende difficile e talora impossibile l'adozione di alcuni metodi di ricerca che sarebbero stati i più conclusivi, sia perchè sino ad ora i due cloruri rameoso e rameico hanno mostrato di possedere spiccatamente il carattere elettronegativo, funzionando sempre come alogenoanidridi acide.

Mi sembrava però probabile che, come gli ioni rameosi (1) posseggono una più scarsa elettroaffinità che non quelli rameici, così anche il cloruro rameoso dovesse presentare un carattere elettronegativo più accentuato di quello rameico, sicchè in definitiva mi sembrava ragionevole che il Cu Cl dovesse funzionare, in confronto del Cu Cl₂, come cloroanidride acida. In tal caso dovrebbe sussistere l'equilibrio qui sotto rappresentato:



Da questa equazione, consegue, poichè Cu Cl è la fase solida del sistema, che

$$\frac{[\text{Cl}]^m}{[(\text{Cu Cl})_n \text{ Cl}_m^m]} = k,$$

da cui dovrebbero potersi ricavare per successivi tentativi, come fecero in caso analogo Bodlaender e Storbeck (2), i valori di m e di n qualora fossero note le concentrazioni $[\text{Cl}]$ e $[\text{Cu Cl}]$. Però nel caso attuale l'acido cloridrico presente nelle soluzioni, oltre a far retrocedere la dissociazione di Cu Cl₂, forma con esso e con Cu Cl dei cloroacidi; è dunque difficile giungere per questa via a risultati pratici: però io spero, seguendola, di poter giungere alla determinazione della formola dei clorosali in questione che ho notato formarsi anche in assenza di HCl nelle soluzioni acquose concentrate ed alcooliche di Cu Cl₂.

* * *

Le prime determinazioni che ho creduto opportuno di fare, furono quelle della solubilità del Cu Cl in soluzioni contenenti quantità note di HCl e di Cu Cl₂.

Condussi tali ricerche nel modo seguente: Preparai una soluzione di data normalità di HCl, quindi una serie di soluzioni contenenti quantità note e crescenti di Cu Cl₂, ma di normalità uguale alla precedente rispetto all'acido cloridrico. L'acqua di tali soluzioni era stata deaerata con una corrente di azoto purissimo.

Determinai poscia la solubilità del Cu Cl, fornitomi dalla fabbrica Kahlbaum e perfettamente esente da sali rameici, nelle dette soluzioni, compresa quella contenente solo HCl, sbattendovelo per diversi giorni in

(1) Abegg und Auerbach, *Handb. anorg. Chem.* II B. 1^{ste} Abtheil. seite 525.

(2) Loc. cit.

recipienti accuratamente chiusi, posti in un grande termostato ad acqua tipo Ostwald, della capacità di 150 litri, e mantenuto a 25°.

Dopo alcuni giorni ritiravo tali recipienti dal termostato, lasciavo deporre il CuCl, presente in eccesso al fondo, mantenendoli però sempre a 25°; pipettavo una certa quantità di liquido, la filtravo rapidamente con filtri caldi e poscia, in un determinato volume (25 cm³) determinavo per via elettrolitica, in presenza di ammoniaca e di nitrato di ammonio (¹), il rame totale.

Date le cure con cui prelevavo dai recipienti la soluzione da analizzare, essa era già perfettamente limpida prima della filtrazione; sicchè, è a parer mio, da escludere che del CuCl solido potesse, dopo essersi ossidato, passare in soluzione.

Siccome conoscevo la normalità delle soluzioni rispetto al CuCl₂, e siccome determinavo il rame totale, dopo di averle sbattute con CuCl, così mi era facile calcolare le quantità di rame rameico e di rame rameoso presenti nelle soluzioni. È da notare che le quantità di CuCl disciolte dalle soluzioni rameiche-cloridriche da me preparate, possono dividersi in due parti, di cui l'una rappresenta la quantità di CuCl sciolto dall'acido cloridrico libero, l'altra, la quantità sciolta dal CuCl₂ esistente in soluzione. Siccome poi io determinavo anche la solubilità del CuCl in una soluzione contenente il solo HCl alla solita normalità, così, togliendo dalle quantità di CuCl scioltosi nelle soluzioni rameico-cloridriche, la quantità di CuCl scioltosi nella soluzione cloridrica, ottenevo gli incrementi della solubilità del CuCl nelle soluzioni rameico-cloridriche dovuti alla presenza di CuCl₂.

Ho eseguito tre serie di queste misure di solubilità impiegando tre diverse normalità fondamentali di HCl. Ecco i risultati ottenuti nella prima di tali serie, impiegando una soluzione normale di HCl.

<i>n</i> HCl		<i>t</i> = 25°	
Cu ^I + Cu ^{II}	Cu ^{II}	$\Delta\text{Cu}^I = \text{Cu}^I - 0,0862$	$\frac{\Delta\text{Cu}^I}{\text{Cu}^{II}}$
0,0862	0	0	—
0,2017	0,1001	0,0154	0,156
0,3256	0,2002	0,0392	0,196
0,4452	0,3003	0,0587	0,196
0,5707	0,4004	0,0841	0,210
0,6924	0,5005	0,1057	0,212

Nella prima colonna della tabella figurano le quantità totali di rame presenti nelle soluzioni, nella seconda le normalità di rame rameico nelle

(¹) A. Classen, *Analytische Chemie*. Erster, Band S. 79.

soluzioni primitive; nella terza il rame rameoso corrispondente agli incrementi della solubilità del Cu Cl nelle soluzioni rameiche-cloridriche dovuti alla presenza del Cu Cl₂, nella quarta il rapporto tra quest'ultimo ed il rame rameico della seconda colonna.

Una seconda serie di queste misure di solubilità venne eseguita con acido cloridrico due volte normale:

2 n HCl			t = 25°
Cu' + Cu ^{II}	Cu ^{II}	ΔCu' = Cu' - 0,2365	$\frac{\Delta Cu'}{Cu^{II}}$
0,2365	0	0	—
0,3528	0,0940	0,0203	0,216
0,4160	0,1410	0,0385	0,273
0,4766	0,1880	0,0521	0,276
0,5385	0,2350	0,0670	0,285
0,6038	0,2820	0,0830	0,302

Finalmente ho eseguito una terza serie di misure di solubilità, impiegando una soluzione fondamentale quattro volte normale di acido cloridrico.

4 n HCl			t = 25°
Cu' + Cu ^{II}	Cu ^{II}	ΔCu' = Cu' - 0,7704	$\frac{\Delta Cu'}{Cu^{II}}$
0,7704	0	0	—
0,8357	0,0473	0,0180	0,380
0,9044	0,0946	0,0394	0,414
0,9701	0,1420	0,0577	0,410
1,0370	0,1894	0,0772	0,405
1,1040	0,2367	0,0969	0,410
1,3040	0,3788	0,1552	0,410
1,3700	0,4261	0,1735	0,405
1,4380	0,4734	0,1942	0,412

Come si vede da questa tabella l'attitudine del Cu Cl₂ a sciogliere il Cu Cl cresce col crescere delle concentrazioni di HCl. Nelle prime due tabelle il rapporto $\frac{\Delta Cu'}{Cu^{II}}$ dimostra una non molto grande tendenza ad aumentare, mentre aumentano le concentrazioni di Cu Cl₂, fatto questo che poteva essere preveduto; ma invece nell'ultima tabella, dopo un primo brusco aumento tra il primo ed il secondo rapporto, si nota che il rapporto stesso si man-

tiene visibilmente costante, perchè data l'estrema ossidabilità delle soluzioni cloridriche di Cu Cl , le piccole variazioni che si notano sono da imputarsi probabilmente ad inevitabili errori sperimentali.

Esperienze preliminari della medesima natura, ma compiute in assenza di HCl , ed impiegando come solvente l'alcool metilico dimostrerebbero che anche in questo caso il rapporto $\frac{\text{Cu}^{\text{I}}}{\text{Cu}^{\text{II}}}$ oscilla intorno al valore 0,40.

La conclusione che può trarsi da tutti questi fatti è che realmente tra il Cu Cl_2 in soluzione cloridrica ed il Cu Cl possono formarsi uno o più clorosali rameosi-rameici. In una prossima Nota descriverò i metodi dei quali mi sono servito per chiarire la costituzione di questi sali complessi, esponendo i risultati che mi fu possibile di ottenere.

Chimica. — *Sulla costituzione dei clorosali rameosi-rameici.*
Nota di G. POMA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulla grandezza molecolare dello zolfo sciolto in bromoformio* ⁽¹⁾. Nota di A. BORGIO e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La grandezza molecolare dello zolfo, sia allo stato di vapore, sia di soluzione, è stata oggetto di accurato studio da parte di molti sperimentatori. Il risultato più attendibile di queste ricerche è che in entrambi i due stati suaccennati lo zolfo presenta, a temperature non troppo elevate, molecola ottoatomica. Solo a temperature alte od in certi solventi queste molecole tendono a scindersi in molecole meno complesse.

Nel corso di alcune ricerche sui persolfuri d'idrogeno, uno di noi, assieme a G. Bruni, ebbe occasione di eseguire determinazioni crioscopiche sulle soluzioni di zolfo in bromoformio, trovando valori che assai poco si scostano dalla formola S_8 . Tali risultati furono poi recentemente discussi da E. Paternò ⁽²⁾, il quale osservò che tutti gli studi precedenti « se hanno permesso di concludere che l'ipotesi più attendibile è quella di ammettere la molecola S_8 , non hanno mai dato risultati precisi » e che « la molecola S_8 non può considerarsi come un dato crioscopico indiscutibile ».

In seguito a questa discussione, e perchè la grandezza molecolare dello zolfo in bromoformio ha una grande importanza per ricerche che stanno ese-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1908, 2° sem. 627.