

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico* (1). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio E. CIAMIGIAN.

1. La notevole importanza teorica assunta in questi ultimi tempi dal contegno di alcuni solventi inorganici mi ha indotto a riprendere e completare lo studio dell'iodio, proposto recentemente come solvente crioscopico dal Timmermans (2). In questa Nota preliminare riferisco le mie determinazioni in proposito perchè ho visto che anche il prof. E. Beckmann (3) ha pubblicato una breve Nota sullo stesso argomento comparso nell'ultimo volume della *Z. für anorg. Chemie* (B 63, 1, p. 63).

L'iodio, benchè sia dotato di una forte tensione di vapore, è un solvente che può adoperarsi nei comuni apparecchi di Beckmann senza alcuna speciale cautela; il prodotto da me usato fondeva a 113°,4 (corr.). L'abbassamento molecolare venne determinato colle seguenti sostanze  $AsI_3$ ,  $PbI_2$ ,  $SnI_4$ ,  $HgI_2$  e risultò in media eguale a 213 (tav. I), valore assai prossimo a quello trovato da Beckmann ( $k=210$ ) e ben diverso dal valore  $k=253,5$  ottenuto da Timmermans. La divergenza è dovuta al fatto che Timmermans ha calcolato la costante colla formula di van t'Hoff prendendo per base un calore latente di fusione ( $w=11,7$ ) « nicht völlig sicher » (4) e gli parve di averla confermata sperimentalmente. Dalla relazione  $k=0,0198 \frac{T^2}{w}$  sostituendo a  $k$  il valore 213 si ha  $w=13,88$ .

2. Un campo di ricerca in cui le esperienze sono da me attivamente proseguite riguarda il comportamento delle sostanze organiche in iodio fuso. Non tutte le sostanze organiche resistono all'iodio fuso, ma un gran numero si possono separare inalterate dalle miscele eliminando l'iodio con iposolfito; questo dimostra che non intervengono combinazioni stabili, non esclude la formazione di composti labili d'addizione.

Delle sostanze che resistono all'iodio ho scelto una numerosa serie in cui sono rappresentate diverse funzioni organiche — idrocarburi e derivati alogenati, chetoni, anidridi, acidi — e ne ho determinato il peso molecolare in iodio.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

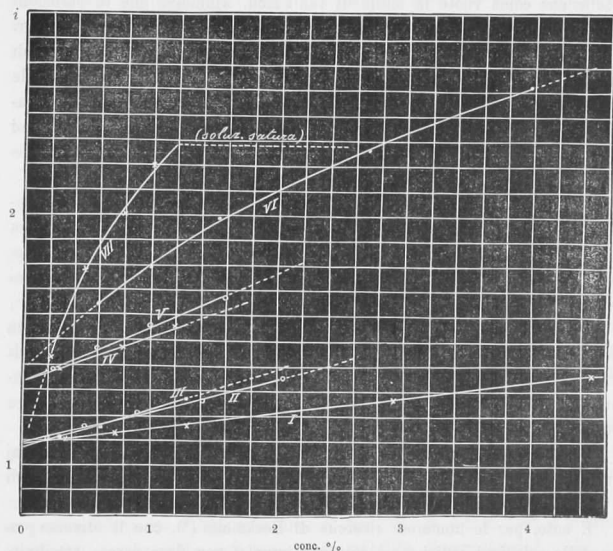
(2) Journ. Chem. Phys., 4, pag. 170 (1906).

(3) Sin dal 10 febbraio scorso, come ho dichiarato in un precedente lavoro del dottor Olivari, ho avvertito il prof. Beckmann che nel mio laboratorio si studiava l'iodio come solvente.

G. PLANCHER.

(4) Cfr. Landolt-Börnstein, Tabellen III Auf. pag. 470.

È risultato: 1° che in generale i pesi molecolari (PM) sono superiori ai teorici e vanno rapidamente aumentando colla concentrazione; 2° che l'aumento è tanto più rapido quanto più si procede dagli idrocarburi verso gli acidi; 3° che il PM a diluizione infinita, determinato con una extrapolazione grafica, si avvicina al normale per gli idrocarburi e i loro alogenoderivati, è



I. Dibromobenzolo. — II. Difenile. — III. Naftalina. — IV. Fenantrenchinone. — V. Anidride benzoica. — VI. Ac.  $\beta$ -iodopropionico. — VII. Ac. benzoico.

Fig. 1.

ancora più o meno superiore al teorico per gli altri termini che li seguono nella serie.

Per la natura riassuntiva di questi Rendiconti io non posso qui trascrivere tutti i dati relativi a queste misure; mi limiterò a riportare un grafico (fig. 1) che rappresenta l'andamento dei pesi molecolari di quelle sostanze per le quali il fenomeno osservato è più evidente.

Sull'asse  $x$  sono segnate le concentrazioni, sull'asse  $y$  i valori del rapporto  $i = \frac{PM \text{ trov.}}{PM \text{ calc.}}$  il quale fornisce un criterio comparativo del come proceda l'aumento dei pesi molecolari.

Quale interpretazione deve darsi a questi risultati?

Innanzi tutto osserviamo che l'iodio è un solvente molto denso ( $d = 4,004$  al punto di fusione): ora nello stabilire i pesi molecolari, io ho calcolato le concentrazioni per 100 parti in peso del solvente secondo il metodo comunemente usato di Raoult mentre dovrebbero essere riferite a volumi eguali di soluzione come vuole la teoria di van t'Hoff. Ammesso che le soluzioni in iodio di una determinata sostanza abbiano densità prossime a 4, 1 gr. di sost. in 100 gr. di solvente è in effetto 1 gr. di sost. in un volume di soluzione che si aggirerà intorno a 25 cc., vale a dire 4 gr. in 100 cc. Se le concentrazioni in peso variano semplicemente come la serie dei numeri naturali 1, 2, 3, 4 ecc. Le concentrazioni in volume variano invece circa come i quadrupli 4, 8, 12, 16 ecc. e si allontanano quindi rapidamente dalle condizioni in cui le leggi fondamentali sono a rigore applicabili (<sup>1</sup>).

Nessuna meraviglia che un così forte aumento della concentrazione provochi un forte aumento dei pesi molecolari il quale faccia supporre a prima vista qualche anomalia dipendente da fenomeni di associazione anche per quelle sostanze, come gli idrocarburi, i chetoni, le anidridi, che hanno comportamento normale.

Di più l'iodio appartiene verosimilmente ai solventi dotati di proprietà associanti: ora è chiaro che l'anomalia crioscopica del soluto aumenterà dagli idrocarburi agli acidi perchè all'effetto del rapido aumento della concentrazione verrà ad aggiungersi il vario grado di polimerizzazione della sostanza sciolta.

Benchè questa spiegazione corrisponda con una certa evidenza ad alcuni risultati ottenuti non è completa nè la sola che possa invocarsi; anche di un'altra causa di anomalia conviene tener conto.

È noto, per le numerose ricerche di Beckmann (<sup>2</sup>), che il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici non deve essere attribuito ad una diversa grandezza molecolare dell'iodio: questa ha in ogni caso il valore  $I_2$ . Si è invece indotti a ritenere che nelle soluzioni violette l'iodio sia presente allo stato libero, nelle soluzioni rosso-brune esso formi dei composti di addizione col solvente del tipo degli idrati (<sup>3</sup>) aventi la formola generale  $I_2 \cdot (R)_n$  in cui R indica la molecola del solvente.

È da suppersi che questi composti molecolari subiscano una dissocia-

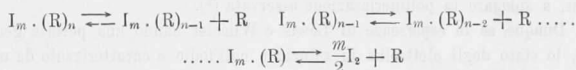
(<sup>1</sup>) Cfr. Garelli e Bassani, Gazz. Chim. ital., 1901, I, p. 407. Il calcolo sopraccitato non ha naturalmente che un valore di orientazione.

(<sup>2</sup>) Z. physik. Chem. 2, pagg. 638 e 715; 4, pag. 532; 5, pag. 79; 17, pag. 107; 58, pag. 544.

(<sup>3</sup>) Beckmann e Stok, Z. phys. Chem., 17, pag. 127; Vaubel, J. prak. Chem., 63, pag. 384; Lachmann, C. Centralblatt, 1903, I, pag. 617; Hantzsch e Vagt, Z. phys. Chem., 38, pag. 705; Strömholm, Z. phys. Chem., 44, pag. 721; Hildebrand e Glascock, C. Central., 1909.

zione graduale coll'aumentare della temperatura; semplici esperienze qualitative mostrano però che la loro esistenza, a parte la loro complessità, si estende fra limiti termici molto vasti: infatti le soluzioni rosso-brune non raggiungono il colore violetto neppure al punto di ebollizione anche quando esso si trova a temperatura molto elevata. Sembra allora verosimile ammettere che complessi fra l'iodio e le sostanze organiche esistano pure alla temperatura di fusione dell'iodio e in soluzione nell'iodio fuso: in queste condizioni è più rigoroso assegnare ad essi la formola  $I_m \cdot (R)_n$  (1).

Ciò posto noi possiamo prevedere quale risultato avranno le determinazioni del peso molecolare delle sostanze R qualora l'iodio si adoperi come solvente: 1°) i PM risultano superiori ai normali solo quando si formino complessi con  $n > 1$ ; 2°) se si considera la dissociazione



si comprende come l'aumento della conc. di R favorendo gli equilibri superiori conduca ad un aumento più o meno rapido dei pesi molecolari; 3°) la anomalia sarà tanto più forte quanto maggiore si ritiene essere l'attitudine delle sostanze organiche alla formazioni di complessi in genere: attitudine che nella serie da me studiata varia appunto in ordine crescente dagli idrocarburi agli acidi.

Le conseguenze della ipotesi fatta sono in buon accordo coi risultati; probabilmente l'anomalia dei pesi molecolari in iodio deve attribuirsi ad entrambe le cause considerate le quali si integrano in modo che non riesca agevole stabilire qual parte competa ad ognuna di esse. La circostanza che a grande diluizione i PM sono ancora superiori ai teorici per i composti ossigenati, sembrerebbe indicare che la stabilità di complessi  $I_m \cdot (R)_n$  con  $n > 1$  si estende oltre le piccole concentrazioni accessibili alle misure crioscopiche perchè se si trattasse soltanto di anomalia dovuta al rapido aumento della concentrazione o a polimerizzazione del soluto il PM avrebbe dovuto raggiungere il suo valore normale (ad eccezione degli acidi) già alle ordinarie concentrazioni.

3. Lewis e Wheeler (2) hanno dimostrato che le soluzioni di ioduro potassico in iodio fuso conducono la corrente tanto bene quanto le soluzioni acquose benchè l'iodio abbia una costante dielettrica assai bassa (circa 10).

(1) Vedi un interessante recentissimo lavoro di E. Beckmann (Lieb. Annalen, 367, pag. 271) sul comportamento delle N-alchilalossime rispetto all'iodio in cui l'autore ottiene per cristallizzazione dalle soluzioni miste in benzolo, iodocomplessi del tipo  $I_2 \cdot (R)_2$ ,  $I_2 \cdot (R)$ ,  $I_2 \cdot (R)_3$  alcuni dei quali hanno un punto di fusione notevolmente superiore a quello dei componenti. Cfr. anche Hantzsch e Denstorf. Lieb. Ann., 349, pag. 1.

(2) Z. phys. Chemie, 56, pag. 179 (1906).

Ora col criterio del peso molecolare interessa stabilire lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio, stato di cui la conducibilità è un altro elemento di giudizio. È noto infatti che il grado di dissociazione determinato coi metodi osmotici non si accorda quasi mai con quello calcolato col metodo della conducibilità; talvolta accade che le misure crioscopiche od ebullioscopiche non dimostrino affatto la dissociazione della sostanza sciolta anzi rivelino che essa è polimerizzata. Questo è appunto il caso dell'iodio: le mie misure relative agli ioduri ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NI, KI, CaI<sub>2</sub> e SrI<sub>2</sub> (tav. II) conducono a pesi molecolari più elevati e talvolta in modo notevolissimo. Si osservi che, per le mie recenti ricerche sui poliioduri (<sup>1</sup>), i risultati si riferiscono a questi complessi quando esistono in soluzione e che la formazione di composti RI<sub>2</sub> non può in alcun modo invocarsi, come erroneamente suppose Timmermans, a spiegare la polimerizzazione osservata (<sup>2</sup>).

Dunque, se le esperienze di Lewis e Wheeler hanno una portata generale, lo stato degli elettroliti in soluzione nell'iodio è caratterizzato da una rilevante dissociazione e polimerizzazione contemporanee.

È poi da chiedersi se fra la grande tendenza dell'iodio alla formazione di complessi col soluto e il suo potere dissociante possa stabilirsi quella relazione di causa ed effetto che è il fondamento delle teorie chimiche della dissociazione elettrolitica e sulla quale ormai generalmente si insiste quando la costante dielettrica non è in accordo colla forza ionizzante dei solventi.

Una spiegazione di tal genere sembra fin d'ora difficilmente sostenibile; come Walden ha già rilevato « Solventien mit ausgesprochener Tendenz zu Additionen können sowohl ein sehr grosses, als kein messbares Ionisierungsvermögen besitzen » (<sup>3</sup>).

4. Lo zolfo possiede in iodio la grandezza molecolare S<sub>8</sub>. Tuttavia in soluzione diluita si ottengono valori più piccoli; questo andamento, spesso volte osservato, conferma le mie prime misure (<sup>4</sup>).

È con ciò dimostrata la inesistenza di parziale isomorfismo fra zolfo e iodio al contrario di quanto ha dedotto Ephraim (<sup>5</sup>) coll'analisi termica delle miscele dei due elementi.

Il peso molecolare del selenio è dell'ordine di grandezza Se<sub>2</sub>: si confronti la mia precedente Nota su questo argomento.

Il tellurio si combina direttamente coll'iodio fuso. I testi indicano che si forma TeI<sub>2</sub>; alcune misure eseguite con un campione di tellurio « Kahlbaum » (94% Te) mostrano infatti che i pesi molecolari si avvicinano al valore Te = 127,6.

(<sup>1</sup>) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 717.

(<sup>2</sup>) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 721.

(<sup>3</sup>) Z. anorg. Chem., 29, pag. 395.

(<sup>4</sup>) Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 512.

(<sup>5</sup>) Z. anorg. Chem., 58, pag. 338.

I dati relativi sono riassunti nella tav. III.

TAVOLA I.

conc. %	<i>A</i>	<i>k</i>	conc. %	<i>A</i>	<i>k</i>
	AsI <sub>5</sub> = 455,91			PbI <sub>2</sub> = 460,85	
0,3023	0,142	214,1	0,5864	0,27	212,3
1,013	0,47	211,5	0,3130	0,145	213,5
	HgI <sub>2</sub> = 453,94		1,0280	0,48	215,2
0,2471	0,115	211,3		SnI <sub>4</sub> = 626,88	
1,493	0,70	212,9	1,176	0,40	213,3
2,943	1,38	212,8	2,544	0,86	211,9
3,743	1,76	212,2	0,8187	0,28	214,4
0,3916	0,185	214,4	1,953	0,66	215
0,6594	0,31	213,4	3,124	1,06	212,7
0,9515	0,44	210	4,305	1,445	210,4

TAVOLA II.

conc. %	<i>A</i>	PM	conc. %	<i>A</i>	PM
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NI = 200,9			CaI <sub>2</sub> = 293,8	
0,4591	0,38	257,4	1,812	0,37	1043
0,8949	0,71	268,4	2,140	0,435	1048
0,2797	0,23	259	4,675	0,855	1165
1,195	1,15	273		SrI <sub>2</sub> = 341,34	
	KI = 166		1,649	0,39	900,6
0,7814	0,725	229,6	4,955	0,98	1077
0,8637	0,77	238,9			
0,750	1,55	240,5			

TAVOLA III.

conc. %	<i>A</i>	PM	conc. %	<i>A</i>	PM
	Solfo S <sub>8</sub> = 256			Tellurio Te = 127,6	
0,3854	0,365	225	0,3360	0,45	159
0,5420	0,48	241	0,7425	0,95	163
0,8951	0,75	254	0,7685	1,01	162
1,543	1,27	258	1,425	1,87	162,3
2,360	1,91	263	1,865	2,32	171,2