

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica fisica. — *Sugli spettri di assorbimento di sali inorganici complessi.* Nota preliminare di ELENA VALLA, presentata dal Socio R. NASINI ⁽¹⁾.

Gli studi degli spettri d'assorbimento delle sostanze in soluzione riguardano per ora soprattutto le combinazioni organiche, le sostanze coloranti, e in questo campo sono state trovate importanti regolarità circa l'influenza della sostituzione di radicali diversi nella molecola sulla posizione delle strie di assorbimento. Nel campo inorganico invece le ricerche hanno un'estensione assai minore: il risultato di indole generale più importante dal punto di vista chimico si ha nella legge provata sperimentalmente da Ostwald (*Zeit. f. phys. Chem.* 9, 579) che l'assorbimento di un elettrolita completamente dissociato si compone additivamente dell'assorbimento dello ione positivo e di quello dello ione negativo, e che perciò il colore di una soluzione diluita dipende dal colore degli ioni liberi. Dal lato pratico le applicazioni degli spettri di assorbimento in chimica organica si limitano soprattutto alla determinazione quantitativa o al riconoscimento di alcune combinazioni.

Gli studi del Werner ⁽²⁾, del Miolati ecc. da una parte, di Bodländer ed Abegg ⁽³⁾ dall'altra, han portato nuova luce e nuovi metodi e criteri di ricerca per le combinazioni complesse e soprattutto per gli ioni complessi, metodi essenzialmente fisico-chimici. Ora nel campo inorganico non è stata sin qui intrapresa alcuna ricerca sistematica d'indole generale per mettere in rilievo quali influenze abbia sullo spettro d'assorbimento di una data combinazione o, per dir meglio, di un dato ione il formarsi di uno ione complesso. Per tale studio si prestano bene i metallo-ammoniacati, in special modo del cobalto e del cromo, giacchè in questi è possibile ottenere serie di sali, in cui vari progressivamente il numero di molecole d'ammoniaca e di residui acidi, quale quello dell'acido nitroso, e compiere ricerche in un certo senso analoghe a quelle eseguite sin qui nel campo delle sostanze coloranti organiche.

Il problema appare subito assai complesso in quanto che in questo caso si ha in soluzione un equilibrio complicato: si deve tener conto del sale indissociato, dello ione complesso e della dissociazione di questo in ione

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

La signorina Valla nell'anno 1910-911 fu assistente privato nel mio Istituto e godette di un assegno prelevato sul fondo elargito dal compianto benemerito nostro Socio straniero, Dott. Ludwig Mond. (Vedi questi *Rendiconti*, fasc. 11, 2° sem. 1911). R. NASINI.

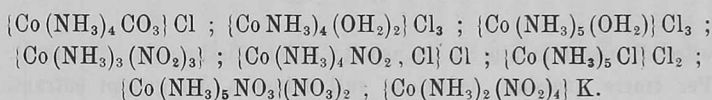
⁽²⁾ Neuere Anschauungen in der Gebiet der anorg. Ch. Leipzig.

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch. 20 (1899).

semplice e parte neutra, e i rapporti di dissociazione variano naturalmente oltre che colla natura del sale anche colla concentrazione. Le ricerche quindi sugli spettri di assorbimento non possono andar disgiunte da ricerche sistematiche, parallele sullo stato di dissociazione del sale e dello ione in soluzione.

I dati seguenti d'indole preliminare, servono in primo luogo a fissare il piano di lavoro e, soprattutto, richiedendo le ricerche intraprese gran copia di esperienze accurate e quindi molto tempo, a prendere data per riserbarmi in certo modo tale campo di studio, e non correre rischio di perdere una notevole quantità di lavoro.

Le esperienze qui riportate si riferiscono ai seguenti sali:



Essi furono preparati seguendo i metodi indicati nel trattato del Gmelin-Kraut, ultima ed., e risalendo quando è parso necessario alle memorie originali. La loro purezza è stata verificata sempre mediante analisi accurata. La normalità delle soluzioni adoperate è stata riferita alla grammimolelecola. L'apparecchio usato in queste ricerche è uno spettrografo, modello grande, firma Krüss, a tre prismi; con doppia fenditura e rombo di Hüfner; sorgente luminosa una lampada Auer.

Le misure riportate nelle tabelle sono riferite alla scala dell'apparecchio, la quale è stata graduata nel modo seguente:

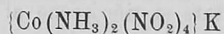
	Linee della scala	Lunghezza d'onda
Linea α dello stronzio . . .	9.50	6060
Linea gialla del sodio . . .	11.20	5896
Linea verde del tallio . . .	16.00	5350
Linea δ dello stronzio . . .	27.90	4607

Le misure si riferiscono tutte ad una temperatura di circa 20° e per ogni serie fu controllata la scala: per modo che non è il caso di tener conto dell'errore relativo alle variazioni di temperatura, per l'impostazione dell'apparecchio. Nelle tabelle E indica il coefficiente di estinzione, A il coefficiente d'assorbimento, cioè E diviso per la normalità della soluzione.

Un paragone collo spettro del cobalto trivalente non si può naturalmente fare, essendo tale ione stabile solo in complessi: solo indirettamente, si potrà, spero, arrivare a qualche deduzione esaminando un gran numero di sali complessi; non è il caso di far dei confronti collo spettro d'assorbimento

delle soluzioni di cloruro cobaltoso, giacchè lo spettro di uno ione varia col variare della sua carica.

Come prima osservazione generale, riguardo le sostanze studiate, si ha che lo spettro d'assorbimento si presenta differente da sale a sale, e col variare della concentrazione, varia il coefficiente di assorbimento. Questo era prevedibile dato l'equilibrio complesso che esiste in soluzione; però gli spettri di assorbimento di tutte le sostanze studiate, meno una, presentano un massimo compreso fra 18 e 21 della scala, e la posizione di tale massimo rimane invariata per ciascuna sostanza, col variare della diluzione nell'ambito naturalmente delle concentrazioni adoperate. Solo per



lo spettro di assorbimento ha un aspetto differentissimo dai rimanenti.

Per trarre qualsiasi deduzione sull'influenza dei gruppi entranti nel complesso riguardo la posizione del massimo di assorbimento, è bene aspettare di avere un numero maggiore di esperienze, le quali sono in corso parallelamente allo studio, fin dove è possibile, dei rapporti di dissociazione in soluzione.

SCALA	CONCENTRAZIONE $\frac{\mu}{32}$											
	1°		2°		3°		4°		5°		A	A
	[Co(NH ₃) ₄ CO ₃]Cl		[Co(NH ₃) ₄ (OH) ₂]Cl ₃		[Co(NH ₃) ₂ (OH) ₂]Cl ₃		[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]Cl		[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₃]Cl			
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
9.5	0.24141	7.7	0.51851	16.6	0.08814	2.8	0.15381	4.9	0.14613	4.7	—	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	0.35001	11.2	0.66839	21.4	0.11394	3.6	0.21085	6.7	0.16137	5.2	—	
12	0.48107	15.4	0.79657	25.5	0.17609	5.6	0.25527	8.2	0.20412	6.5	—	
13	0.64225	20.5	1.10175	35.3	0.21484	6.9	0.29003	9.3	0.28443	9.1	—	
14	0.81064	25.9	—	—	0.31175	10	0.33244	10.6	0.31702	10.15	—	
15	1.0503	33.1	1.26198	40.4	0.47494	15.15	0.40654	13	0.57403	18.4	—	
16	1.11126	35.55	1.37401	44	0.53782	17.2	0.41497	13.3	0.66276	21.2	—	
17	1.18865	38	1.50596	48.2	0.68124	21.8	0.46240	14.8	0.81954	26.2	—	
18	1.20194	38.5	1.59506	51	0.71391	22.8	0.48785	15.6	0.81954	26.2	—	
19	1.18865	38	1.64246	52.5	0.80787	25.85	0.44326	14.2	—	—	—	
20	1.10449	35.3	1.63043	52.2	0.81954	29.4	0.40654	13	—	—	—	
21	—	—	—	—	0.81954	29.4	0.36173	11.6	—	—	—	
22	0.98945	31.7	1.57519	50.4	0.81954	29.4	0.32222	10.3	—	—	—	
23	—	—	1.48572	47.55	0.78888	25.2	0.31175	10	—	—	—	
24	0.80346	25.7	1.35526	43.4	0.74624	23.9	0.28443	9.1	—	—	—	
25	—	—	1.27184	40.7	0.70329	22.5	0.26600	8.5	—	—	—	
26	—	—	1.12057	35.8	0.66978	21.4	0.24920	7.9	—	—	—	
27	—	—	0.94792	31	0.64591	20.7	0.23045	7.4	—	—	—	
28	—	—	0.92686	29.7	0.54407	17.4	0.22401	7.2	—	—	—	
29	—	—	—	—	0.44326	14.2	0.18327	5.9	—	—	—	
30	—	—	0.75587	24.2	0.39794	12.7	0.17609	5.6	—	—	—	

SCALA	CONCENTRAZIONE $\frac{\%}{64}$											
	2°		6°		7°		3°		5°			
	[Co(NH ₃) ₄ (OH ₂) ₂]Cl ₃	A	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	A	[Co(NH ₃) ₂ NO ₂](NO ₃) ₂	A	[Co(NH ₃) ₅ (OH ₂)Cl] ₃	A	[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂)Cl]Cl	A		
9.5	0.47712	30.5	0.43775	27.8	0.11394	7.3	0.09691	6.2	0.09691	6.2		
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
11	0.50515	32.3	0.58148	34	0.12710	8.1	0.12057	7.7	0.12222	7.8		
12	0.51851	33.2	0.59106	37.8	0.13312	12.35	0.12057	7.7	0.14613	9.35		
13	0.60423	38.7	0.66839	42.8	0.23045	14.75	0.13830	8.85	0.16137	10.3		
14	0.62325	39.9	0.78533	50.3	0.27875	17.8	0.18327	11.7	0.20412	13.1		
15	0.67578	43.25	0.85733	56.4	0.36173	23.15	0.20412	13.1	0.30643	19.6		
16	0.70070	44.85	0.83952	60.1	0.44716	28.6	0.22401	14.3	0.33244	21.2		
17	0.74435	48.8	0.96848	62	0.47422	30.4	0.26717	17.1	0.39794	25.5		
18	0.77085	49.3	0.97035	62.1	0.51055	32.7	0.27068	17.3	0.46240	29.6		
19	0.80618	51.6	0.94151	59.6	0.62325	39.9	0.29008	18.6	0.49831	31.9		
20	0.82607	52.9	0.88874	56.9	0.60206	38.5	0.34212	21.9	—	—		
21	0.79934	50.9	0.86923	55.6	0.57978	37.1	0.30643	19.6	0.57403	36.7		
22	0.78812	50.45	0.81291	52	0.56820	36.4	0.29003	18.6	—	—		
23	0.74819	47.9	0.78533	50.3	0.53148	34	0.29003	18.6	—	—		
24	0.63048	40.35	0.76348	48.9	0.51851	33.2	0.27300	17.5	—	—		
25	0.61278	39.2	0.73239	46.9	0.50515	32.3	0.25527	16.3	—	—		
26	0.56820	36.4	0.72591	46.5	0.47712	30.5	0.21085	13.5	—	—		
27	—	—	0.71600	45.9	0.45939	29.4	0.21085	13.5	—	—		
28	0.53148	34	0.67578	43.5	0.44091	28.2	0.20412	13.1	—	—		
29	—	—	0.63347	40.5	0.43775	27.4	0.20412	13.1	—	—		
30	0.43136	27.6	0.61700	39.5	0.35411	22.7	0.17609	11.3	—	—		

