

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica-fisica. — *Studi sull'elettrolisi di composti cristallini*. I. *Ioduro d'argento* ⁽¹⁾. Nota di G. BRUNI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I. *Introduzione*. — Che molti composti inorganici solidi posseggano conduttività elettrolitica è noto da molto tempo. Il carattere elettrolitico della conduzione venne dedotto, nella massima parte dei casi, dal fatto che la conduttività, al contrario di quella metallica, va aumentando col crescere della temperatura ⁽²⁾, oppure dall'intervento di forze elettromotrici di polarizzazione dopo il passaggio di una corrente continua; più raramente, almeno per corpi cristallini, fu seguito l'andamento della elettrolisi, ossia la separazione dei componenti agli elettrodi.

La letteratura dell'argomento si trova raccolta in vari trattati di fisica ⁽³⁾ e specialmente nella monografia di R. Lorenz sulla elettrochimica dei sali fusi ⁽⁴⁾; riteniamo quindi inutile riportarla qui per disteso.

Su questi fenomeni si trovano però spesso dati contraddittorii. Così p. es. il solfuro d'argento, di cui già Hittorf ⁽⁵⁾ osservò la decomposizione elettrolitica viene considerato da un fisico moderno assai competente, K. Bädcker ⁽⁶⁾, come un conduttore metallico, almeno al disopra di 175°. Questo autore, in un suo pregevole lavoro riassuntivo sulle proprietà elettriche dei metalli ⁽⁷⁾, attribuisce tale qualità in genere agli ossidi, solfuri, seleniuri e simili composti metallici.

Meno studiato ancora è il lato quantitativo della questione, ossia il rapporto fra carica elettrica e massa materiale del corpo decomposto. La legge

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

⁽²⁾ Tale comportamento non è sempre sufficiente per dedurre la natura elettrolitica del conduttore. Vedi F. Horton, *Phil. Mag.* [6], 11, 505 (1906); Streintz, *Ann. d. Phys.* [4], 3, 1 (1900); Guinchant, *Compt. rend.* 134, 1324 (1902).

⁽³⁾ Vedi p. es.: Wüllner, *Lehrb. d. Experimentalphysik*, vol. III, 817 (1897); G. Wiedemann, *Die Lehre v. d. Elektrizität*, vol. I, 547, 553; vol. II, 491 (1895); Chwolson, *Lehrb. d. Physik*, vol. IV, 593-594 (1908). Vedi inoltre: Königsberger, *Physikal. Zeitschr.* 7, 570 (1906); 9, 347 (1908); *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 15, 97 (1909); Doelter, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 67, 287 (1910); Le Blanc, *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 16, 242, 319, 680 (1910); 18, 549 (1912).

⁽⁴⁾ *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*, parte 2^a, pagg. 146, 164 e segg. Halle a. S. (1905).

⁽⁵⁾ *Ann. d. Physik*, [2], 84, 1 (1851).

⁽⁶⁾ *Ann. d. Phys.*, [4], 22, 749 (1907).

⁽⁷⁾ *Die elektrischen Eigenschaften der metallischen Leitern*. Braunschweig (1911).

di Faraday fu verificata per la elettrolisi dei solidi amorfi; così da Warburg ⁽¹⁾ per la elettrolisi del vetro e da Haber ⁽²⁾ per quella della porcellana. Per i corpi cristallini non risulta che sia mai stata eseguita nessuna ricerca in proposito e ci parve interessante di mettere in chiaro se questa legge fondamentale della elettrochimica valga anche per essi.

Tale questione appare tanto più meritevole di essere studiata in quanto *a priori* può sembrare non impossibile, e nemmeno improbabile. l'esistenza di corpi cristallini che posseggano una conduttività elettrica di natura doppia, parte elettrolitica, e parte metallica. Bädeker (loc. cit.) dice che la possibilità di corpi di tal genere non può essere esclusa, per quanto non se ne conoscano finora esempi sicuri ⁽³⁾. È ovvio che la scoperta di un corpo cosiffatto, in cui la conduzione della elettricità avvenisse contemporaneamente per movimento di ioni e di elettroni presenterebbe dal punto di vista teorico un notevole interesse.

Per queste ragioni abbiamo intrapreso una serie di osservazioni sulla elettrolisi di corpi solidi cristallini, e anzitutto dei sali di argento che meglio di tutti si prestano a tali ricerche. Abbiamo finora operato sugli alogenuri, sul solfuro e sul seleniuro, e ci riserviamo di sperimentare su altri composti. Esponiamo in questa Nota i risultati delle nostre esperienze sulla elettrolisi del joduro d'argento che ci hanno condotto ad una verifica della legge di Faraday.

2. *Elettrolisi del joduro d'argento.* — Come è ben noto, il joduro d'argento può esistere in due forme cristalline: una esagonale, stabile a bassa temperatura ed una regolare che si forma dalla prima a 145° e fonde a 552°. Tale ultima modificazione presenta, soprattutto in vicinanza del punto di fusione, una notevole plasticità e fu ascritta dal Lehmann alla categoria dei *cristalli molli* (*fließende Kristalle*), fu anzi la prima sostanza a proposito della quale il Lehmann espose tale concetto.

Tale qualità fu però recentemente contestata dal Tubandt (loc. cit.). Comunque sia, l'ascrivere il joduro d'argento ai *liquidi cristallini* (*kristallinische Flüssigkeiten*) e il chiamare *punto di fusione* quello a 145° in cui la modificazione esagonale passa nella regolare e *punto di chiarificazione* (*Klärpunkt*) ⁽⁴⁾ quello a 552°, come è fatto dal Posner nella ultima edizione delle tabelle di Landolt-Börnstein ⁽⁵⁾, è certamente esagerato ed inammis-

⁽¹⁾ Ann. d. Phys. [3], 21, 622 (1884)

⁽²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., 57, 154 (1908). Le deviazioni osservate salgono a $\pm 10\%$.

⁽³⁾ Anche altri autori considerarono la possibilità di conduttori di tal genere. V. Horton (loc. cit.); H. Scholl, Ann. d. Phys. [4], 16, 462 (1905); Tubandt, Nernst-Festschrift, 446 (1912).

⁽⁴⁾ Tale espressione è tanto più impropria, in quanto i cristalli *cubici* di joduro di argento sono naturalmente *mono-rifrangenti*.

⁽⁵⁾ 4^a ediz. (1912), pag. 246.

sibile. I cristalli regolari di joduro d'argento per quanto plastici, presentano, specialmente in prossimità del punto di trasformazione, una notevole resistenza meccanica. Essi sono poi isomorfi e danno cristalli misti in tutti i rapporti col bromuro, e parzialmente col cloruro d'argento⁽¹⁾ che non possono affatto essere considerati come cristalli molli⁽²⁾.

Le proprietà elettriche del joduro d'argento non sono meno interessanti di quelle cristalline e sono con queste in relazione. Già W. Kohlrausch⁽³⁾ aveva osservato che, mentre il joduro d'argento esagonale presenta una resistenza assai forte al passaggio della corrente, la modificazione regolare conduce assai bene, tantochè egli non osservò variazione di conduttività al punto di fusione.

Esperienze assai precise furono eseguite recentemente da Tubandt (loc. cit.) il quale trovò che tale variazione esiste, che anzi al punto di fusione il joduro cristallino possiede una conduttività superiore a quella del sale fuso, cosicchè la solidificazione è accompagnata da una brusca diminuzione di conduttività. Tubandt esamina anzi la possibilità che tale fatto sia dovuto al possedere il joduro cristallino, oltre alla conduttività elettrolitica, anche una conduttività metallica (vedi sopra); egli non accetta però tale ipotesi e conclude giustamente che l'aumento di conduttività all'atto della solidificazione è dovuto alla condensazione derivante dalla maggiore densità dei cristalli in confronto del liquido.

La elettrolisi in sè fu studiata già molto tempo fa da Lehmann il quale eseguì esperienze microscopiche ed osservò qualitativamente il separarsi dell'argento sotto forma di dendriti al catodo e del jodio all'anodo. Lorenz e Czepinski⁽⁴⁾ trovarono poi che si ha polarizzazione costante e ben misurabile dal punto di fusione fino a 320°. Esperienze quantitative sull'andamento dell'elettrolisi non furono finora eseguite ed è su questo punto che noi dirigemo le nostre ricerche.

Crederemo opportuno di operare con due elettrodi entrambi di argento e ciò per osservare tanto la perdita di argento all'anodo, quanto il deposito al catodo, e per evitare la liberazione del jodio. Tale disposizione si dimostrò assai opportuna per quanto si dirà in seguito.

Data la plasticità del joduro d'argento, non si poté usare la disposizione adoperata poi pel solfuro e pel seleniuro, e cioè comprimere un blocchetto cilindrico, preparato previamente, fra due dischi di argento, ma dovemmo ricorrere al seguente modo di operare:

Il joduro veniva anzitutto fuso in un crogiuolo di porcellana nel quale venivano poi immersi i due elettrodi; questi erano costituiti di lamina di

(1) Mönkemeyer, *Neu. Jahrb. f. Mineral.*, 22, 1 (1906).

(2) Tubandt, loc. cit., pag. 458.

(3) *Ann. d. Phys.*, [3], 24, 1 (1885).

(4) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 19, 208, 265 (1899).

argento avevano una superficie di circa 2,5 cm.² e venivano disposti paralleli ad una distanza di circa un centimetro. Due grossi fili d'argento li collegavano al circuito in cui si trovavano: una batteria di sei piccoli accumulatori, alcune opportune resistenze, un amperometro di precisione ed in talune esperienze un coulometro a rame.

Dopo di aver immersi gli elettrodi nella massa fusa, si lasciava solidificare quest'ultima in modo che gli elettrodi venissero inclusi e fissati, dopodichè si portava il tutto alla temperatura voluta. Questa veniva misurata mediante un termoelemento platino-platinorodio protetto da un tubetto di vetro pure immerso nella massa.

Il riscaldamento veniva effettuato mediante un fornello elettrico di forma cilindrica a resistenza di filo di nichel, nel quale si immergeva tutto il sistema in modo che la temperatura fosse uniforme. Dopo di aver fatto passare la corrente per il tempo stimato necessario, si apriva il circuito, si faceva rifondere la massa e se ne estraevano gli elettrodi.

Si fecero prima alcune esperienze orientatrici. In una prima prova a 350°, essendosi adoperati elettrodi di lamina sottile (0,2 mm.) ed avendo fatto passare una corrente di 0,2 ampère, dopo circa due ore si osservò la scomparsa completa della parte immersa dell'anodo ed una abbondante deposizione di argento in forma di dendriti sul catodo.

Nelle esperienze successive si usarono quindi sempre elettrodi di lamina assai spessa (2 mm.). In due altre prove, avendo fatta passare per circa 5 e rispettivamente 3 ore una corrente di 0,5 e 0,2 ampère, si ebbe abbondantissima elettrolisi, tanto che le dendriti di argento depositate al catodo si allungarono fino a saldarsi coll'anodo, facendo così corto circuito.

In genere si osservò che, mentre l'anodo viene smangiato regolarmente, al catodo l'argento si deposita specialmente sui bordi ed in dendriti che presentano una straordinaria tendenza ad allungarsi in direzione dell'anodo. Solo facendo passare correnti deboli (0,1 ampère) e per tempi non troppo lunghi si riesce ad evitare il saldarsi degli elettrodi.

3. *Verifica della legge di Faraday.* — Le esperienze destinate alla verifica della legge di Faraday furono sei, eseguite a varie temperature, tutte superiori al punto di trasformazione, e precisamente: a 160°, 200°, 250°, 300° e 400° (due). La corrente impiegata fu sempre di 0,1 ampère. La quantità di elettricità passata fu misurata; in tre casi (II, IV e VI) tenendo continuamente costante l'amperometro esattamente a 0,1 ampère e tenendo conto esattamente del tempo dell'elettrolisi; in due prove (I e V) col coulometro a rame ed in una (III) con entrambi i metodi, avendosi risultati concordanti a circa 1%.

Gli elettrodi estratti dalla massa fusa venivano dopo raffreddamento immersi e lasciati alcun tempo in una soluzione di iposolfito sodico per disciogliere il joduro d'argento che rimane aderente, poi lavati, asciugati e

pesati. Si osservò subito che, mentre si riesce così senza troppa difficoltà a ripulire l'anodo in buone condizioni, ciò non si può mai ottenere per il catodo. Infatti le dendriti di argento sono spesso assai esili e ramificate e, o trattengono troppo joduro che non si può togliere, o, se si insiste, esse si staccano. La pesata dei catodi non dà quindi mai risultati abbastanza attendibili. Noi ci siamo quindi sempre serviti nel calcolo del peso dell'argento perduto dall'anodo. È ovvio che il metodo non può pretendere ad una grande esattezza, ma per una verifica approssimativa è, come si vedrà, più che sufficiente.

Nella tabella seguente sono indicati e riassunti i risultati numerici ottenuti.

Num. d'ordine	Temperatura in centigradi ± 5°	Intensità di corrente in Amp.	Durata dell'elettrolisi in minuti	Coulomb totali passati (F)		Argento perso all'anodo gr.	Coulomb elettrolitici da 7 (F')	Rapporto F' F
				calcolati da 3 e 4	misurati col coulometro a rame (*)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	160°	circa 0,1	—	—	790	0,8831	790	1,000
II	200	0,1	190	1140	—	1,2772	1142	1,002
III	250	0,1	98	588	582	0,6657	595	1,022
IV	300	0,1	126	756	—	0,8564	766	1,013
V	400	circa 0,1	—	—	609	0,6684	598	0,982
VI	400	0,1	111	666	—	0,7750	693	1,040

Nelle colonne 5 e 6 è indicato il numero totale dei coulomb passati nel circuito; nella colonna 8 i coulomb elettrolitici, ossia corrispondenti al peso dell'argento perso dall'anodo. Al calcolo servirono i seguenti equivalenti elettrochimici: $\frac{1}{2}$ Cu = 0,0003295, Ag = 0,001118 (1). Nella colonna 9, infine è indicato il rapporto fra i due numeri. Come si vede le deviazioni stanno fra — 2 e + 4 per cento. Questa approssimazione deve ritenersi soddisfacentissima entro i limiti degli errori d'osservazione.

Resta dunque dimostrato che nella elettrolisi del joduro d'argento regolare la quantità di argento che migra dall'anodo al catodo segue la legge di Faraday, almeno entro i limiti di approssimazione sopra citati, ma probabilmente con tutta esattezza.

Una eventuale conduttività metallica posseduta dal joduro d'argento cristallino non potrebbe oltrepassare una frazione assolutamente minima della conduttività totale. In modo diverso si comporta certamente il joduro esposto

(*) Rame depositato: I, gr. 0,2602; III, gr. 0,1918; V, gr. 0,2006.

(1) Lüpke-Bose, *Lehrb. d. Elektrochemie*, 5ª edizione (1907).

all'azione della luce, già studiato da varii autori ⁽¹⁾, e ciò verosimilmente in causa della separazione di granuli di metallo.

Abbiamo tentato di operare anche al disotto di 145°, e cioè sulla modificazione esagonale del ioduro, ma essa conduce troppo poco per potere operare nel modo suddescritto. Contiamo di tornare sopra questo punto. In una Nota successiva riferiremo sul comportamento del solfuro e del seleniuro.

Chimica. — *Idrogenazione della santonina in presenza di nero di palladio* ⁽²⁾. Nota preliminare di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel corso delle ricerche che da tre anni ho incominciate intorno alla riduzione delle sostanze organiche non sature con idrogeno molecolare in presenza di nero di platino o di palladio (ricerche delle quali ho pubblicato ⁽³⁾ per ora soltanto alcuni dei risultati ottenuti coi calconi) mi provai a sottoporre all'azione di questo mezzo riducente alcune sostanze naturali e fra queste, prima di tutte, la santonina.

Ed era naturale che avessi pensato a fare questa ricerca io, che dopo essermi occupato in altri lavori della santonina e dei suoi derivati, da molto tempo ho avuto occasione di sperimentare e di apprezzare i vantaggi del processo di riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio.

Notai subito il fatto che facendo passare una corrente di idrogeno attraverso una soluzione alcoolica od eterea di santonina in presenza di nero di platino o di palladio, dopo breve tempo la soluzione non dava più colla potassa alcoolica la caratteristica colorazione rossa della santonina, ma dava invece un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: dopo una lunga azione dell'idrogeno, la soluzione non dava più alcuna colorazione colla potassa alcoolica.

Questa osservazione che faceva pensare a due diversi prodotti di riduzione della santonina, mi spinse a cercare di isolarli e a farne lo studio.

Le prime ricerche furono eseguite facendo gorgogliare idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio attraverso la soluzione alcoolica od eterea di santonina, a freddo o a caldo, e interrompendo la riduzione quando colla potassa alcoolica si aveva un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: però in tal modo ottenevo sempre, come prodotto della reazione, delle mescolanze di biidrosantonina con santonina inalterata insieme anche a tetra-

⁽¹⁾ K. Bädcker (loc. cit.); H. Scholl (loc. cit.).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽³⁾ Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., 41, (2), 435, (1911); Bargellini e Finkelstein, ibid., 42, (2), 417, (1912); Bargellini e Martegiani, ibid., 42, (2), 427, (1912).