

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sulle proprietà dell'iodio come solvente crioscopico* <sup>(1)</sup>. Nota I di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Durante le mie prime ricerche intorno al peso molecolare del selenio <sup>(2)</sup>, e agli equilibri di solubilità dello zolfo <sup>(3)</sup> e degli ioduri ammoniaci quaternari nello iodio fuso <sup>(4)</sup>, ebbi più volte occasione di notare l'esteso potere solvente di questo alogeno rispetto a molti composti organici e ad alcuni sali (ioduri), sostanze di cui poteva riuscire non privo di interesse lo studiare per via crioscopica la grandezza molecolare. Infatti, un'opportuna indagine osmotica, mentre avrebbe agevolmente permesso di riconoscere se lo iodio possiede potere anomalizzante verso i composti organici ossidrilati, come Beckmann dimostrò per il bromo, avrebbe fornito altri criteri per giudicare della sua azione dissociante verso gli elettroliti, p. es. verso il KJ, il quale nelle soluzioni iodiche presenta una conducibilità elettrica specifica, paragonabile a quella delle migliori soluzioni acquose <sup>(5)</sup>.

Inoltre, la forte tendenza dello iodio a formare composti molecolari con un gran numero di sostanze, quali i poliioduri <sup>(6)</sup> e quei complessi di costituzione ormai ben precisata <sup>(7)</sup> che si suppongono esistere nelle sue soluzioni rosso-brune, consigliava di meglio determinare il comportamento di questo mezzo solvente come contributo alle nuove idee sul fenomeno di soluzione e di dissociazione elettrolitica.

Quando con tali direttive intrapresi lo studio crioscopico dello iodio, nella letteratura non esisteva che un breve lavoro di Timmermans <sup>(8)</sup> sullo stesso argomento, nè risultava che altri se ne stesse occupando. Soltanto in un campo prossimo al mio erano comparse le belle ed estese ricerche criosco-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5<sup>a</sup>, pag. 389 (1908).

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5<sup>a</sup>, pag. 512 (1908).

<sup>(4)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., serie 5<sup>a</sup>, pag. 717 (1908).

<sup>(5)</sup> Z. phys. Chem., 56, pag. 179 (1906).

<sup>(6)</sup> Vedi la bibliografia nelle mie due Note sui poliioduri, Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVII, 2° sem., pagg. 584 e 717 (1908).

<sup>(7)</sup> Beckmann, Z. phys. Chem. 2, pagg. 638 e 715; 4, pag. 532; 5, pag. 79; 17, pag. 107; 58, pag. 544. Lachmann, Journ. Am. Chem. Soc., 25, pag. 50. Hantzsch e Vagt, Z. phys. Chem., 38, pag. 705. Strömholm, Z. phys. Chem., 44, pag. 721. Hildebrand e Glascock, Journ. Am. Chem. Soc., 31, pag. 26. Beckmann, Lieb. Annalen, 367, pag. 271. Waeting, Z. phys. Chem., 68, pag. 513.

<sup>(8)</sup> Journ. Chem. phys., 4, pag. 170 (1906).

piche ed ebullioscopiche di Beckmann sul cloro <sup>(1)</sup> e sul bromo <sup>(2)</sup>, nelle quali però l'eminente chimico tedesco non avanzava alcuna riserva relativa allo iodio. Tuttavia, per evitare eventuali collisioni, il prof. Plancher, direttore di questo Istituto, credette opportuno di avvertire il prof. Beckmann che io studiavo lo iodio come solvente; per comune accordo venne stabilito di procedere in modo parallelo (febbraio 1909).

Nella presente Nota completo e riferisco per esteso i dati crioscopici, in parte e in forma preliminare già comunicati a questa R. Accademia nelle sedute del 7 novembre 1909 e del 17 aprile 1910 <sup>(3)</sup>. I risultati che sullo stesso argomento Beckmann pubblicò sulla « Zeitschrift für anorganische Chemie » nel marzo 1909 e nel giugno 1912 <sup>(4)</sup>, saranno richiamati volta per volta in confronto coi miei.

2. Volendo riconoscere in via preliminare l'attitudine di una sostanza a servire come solvente crioscopico, è utile di determinarne due costanti caratteristiche: la velocità lineare di cristallizzazione (K.G) e il numero di germi cristallini o centri di cristallizzazione spontanea (K.Z) a temperature prossime al punto di fusione. Perchè un solvente si presti a misure crioscopiche esatte, occorre invero che la soprafusione possa essere interrotta ogni qualvolta lo sperimentatore lo ritenga opportuno, e che la conseguente cristallizzazione produca in pochi istanti il calore necessario perchè il termometro risalga rapidamente al punto di congelamento. Ora Bruni e Padoa <sup>(5)</sup> hanno rilevato lo stretto nesso esistente fra le due costanti predette e la grandezza e la durata dei fenomeni di sopraffreddamento: l'entità della soprafusione raggiungibile dipende in gran parte dal formarsi, o no, di germi spontanei; e la rapidità con cui viene compensata, dipende invece principalmente dalla velocità con cui la cristallizzazione si propaga in tutta la massa.

Per determinare la K.G dello iodio (PF = 113°,4), ho operato col metodo consueto di Moore, servendomi di tubi ad U di 2 mm. di diametro interno; la tabella I contiene i miei risultati.

TAV. I.

Soprafusione $\Delta$	K.G in mm. per l'	Osservazioni
1	98.5	—
3	400.0	—
6	1200	cristallizz. spontanea
8	2150	id.
9	2800 circa	id.
10	—	molti germi

<sup>(1)</sup> Z. anorg. Chem., 51, pag. 96 (1906); Z. phys. Chem., 46, pag. 861 (1903), e 65, pag. 289 (1908).

<sup>(2)</sup> Idem.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XVIII, 2° sem., pag. 384; vol. XIX, 1° sem., pag. 488.

<sup>(4)</sup> Z. anorg. Chem., Bd. 63, pag. 63; Bd. 77, pagg. 200 e 275.

<sup>(5)</sup> Gazz. chim. ital., 1ª parte, 1904, pag. 105.

La K.G dello iodio puro ha dunque, anche in vicinanza del punto di fusione, valori assai grandi che rapidamente aumentano col crescere dei  $\Delta$ ; fatto, poi, che riesce molto difficile di ottenere sopraraffreddamenti superiori a pochi gradi senza che il liquido cristallizzi spontaneamente, dimostra la attitudine dello iodio alla formazione di germi cristallini, e ci dispensa dalla misura del K.Z.

Questi saggi di orientamento fanno ritenere che la cristallizzazione dello iodio risponda alle esigenze delle buone letture termometriche; ciò risulta confermato dalle misure crioscopiche dirette. Data però la lentezza dei fenomeni di convenzione termica in un mezzo tanto denso, occorre una opportuna agitazione che mantenga uniforme la temperatura in tutta la massa, renda più rapida la cristallizzazione e più pronto il risalire del termometro.

L'apparecchio di cui mi sono servito per le misure crioscopiche è quello classico di Beckmann con bagno di paraffina; pesato il solvente (circa 50 gr.), la provetta crioscopica veniva immersa direttamente nel bagno riscaldato a 130° per provocare una sollecita fusione dell'iodio; in seguito si circondava col manicotto e si diminuiva lentamente la temperatura. Quando si era prodotto un sopraraffreddamento di un grado circa, si agitava vivamente per coadiuvare la cristallizzazione, sino a che la colonna termometrica raggiungeva il punto massimo. In tal modo si ottenevano letture nettissime e concordi al centesimo di grado; inoltre la quantità di iodio sublimata nelle pareti fredde della provetta era quasi sempre assai piccola, almeno eseguendo poche misure in serie.

L'abbassamento molecolare dello iodio venne determinato colle seguenti sostanze: SnI<sub>4</sub>, SbI<sub>3</sub>, AsI<sub>3</sub>, HgI<sub>2</sub>, e risultò in media, per le soluzioni diluite, eguale a 213 (tav. II): valore assai prossimo a quello trovato da Beckmann (K = 204) e ben diverso dal valore K = 253,5 ottenuto da Timmermans.

TAV. II.

conc. %	$\Delta$	K	conc. %	$\Delta$	K
	Sn I <sub>4</sub> = 626.8			As I <sub>3</sub> = 455.9	
1.176	0.40	213.2	0.7412	0.35	215.3
2.544	0.86	211.9	1.098	0.515	213.7
			2.365	1.09	210.1
0.8187	0.28	214.4			
1.953	0.67	215	0.3023	0.142	214.1
3.124	1.06	212.7	1.013	0.47	211.5
4.305	1.445	210.4	2.433	1.12	209.9
	Sb I <sub>3</sub> = 500.7			Hg I <sub>2</sub> = 453.9	
0.6650	0.28	211	0.5698	0.27	215.1
1.018	0.425	209	1.207	0.55	207
1.468	0.605	206	0.3916	0.185	214.4
			0.6594	0.31	213.4
			0.9515	0.44	209.9

Per il fatto che il calore latente di fusione dello iodio misurato da Favre e Silbermann ( $w = 11,7$ ) non è completamente sicuro <sup>(1)</sup>, è impossibile il controllo della costante colla nota formola di van 't Hoff <sup>(2)</sup>. Beckmann, in base ai dati indiretti di Dewar <sup>(3)</sup>, calcola  $w = 14,87$ , da cui risulterebbe  $K = 201,4$ .

3. Rispetto al comportamento delle sostanze organiche in soluzione nello iodio fuso, le misure crioscopiche contenute nella tabella III e relative ad una numerosa serie di composti (iodoformio, p. dibromobenzolo, azobenzolo, naftalina, difenile, p. dinitrobenzolo, anidride benzoica, fenantrenchinone, acido  $\beta$ -iodopropionico, acido benzoico), confermano quanto constatavo nelle mie Note precedenti; e cioè:

1°) che i pesi molecolari, determinati, se occorre, con una extrapolazione grafica, sono normali in soluzione diluitissima, ma vanno più o meno rapidamente aumentando colla concentrazione anche per composti che non posseggono una sensibile attitudine a polimezzarsi;

2°) che l'aumento è tanto più rapido quanto più si procede dagli idrocarburi ai composti ossidrilati.

Questo andamento appare manifesto rappresentando graficamente i risultati in funzione delle concentrazioni e del rapporto  $i = \frac{PM \text{ trov.}}{PM \text{ calc.}}$  (vedi fig. 1); la sua interpretazione rimane quella da me già esposta e che qui si richiama in succinto.

Innanzitutto, per i solventi di elevata densità come lo iodio [circa  $d = 4$  al punto di fusione <sup>(4)</sup>] le concentrazioni in peso che comunemente si adottano nei calcoli osmotici sono molto più piccole delle concentrazioni in volume quali dovrebbero calcolarsi secondo la teoria di van 't Hoff <sup>(5)</sup>. Ammettendo che, con larga approssimazione, le soluzioni iodiche esaminate abbiano una densità vicina a 4 e che le loro concentrazioni in peso varino, ad esempio secondo la serie dei numeri naturali 1, 2, 3..., è facile di convincersi che le concentrazioni in volume variano invece come la serie dei quadrupli 4, 8, 12..., e raggiungono quindi valori molto alti pei quali non deve far meraviglia se anche la grandezza molecolare degli idrocarburi e degli alogenoderivati risulta superiore alla calcolata.

<sup>(1)</sup> Cfr. Landolt-Börnstein, Tabellen, III Auf., pag. 470.

<sup>(2)</sup> Sostituendo, nella formola  $K = 0,0198 \frac{T^2}{w}$ , a  $w$  il valore 11,7, si ricava  $K = 252,13$ , che per strana coincidenza concorda in modo quasi perfetto con la costante 253,5 stabilita sperimentalmente da Timmermans!

<sup>(3)</sup> C. C., 1899, I, pag. 244.

<sup>(4)</sup> Billet (Institut., 1855, pag. 292; J. B., 1855, pag. 46), trova che la densità dello iodio fluido a 107° è  $d = 4,004$ ; secondo Drugmann e Ramsay, è 3,706 al punto di ebollizione (184°5) dell'alogeno.

<sup>(5)</sup> Cfr. Beckmann, Z. phys. Chem., II, pag. 715 (1888); Garelli e Bassani, Gazz. chim. ital., 1901, pag. 407; Olivari, Rend. Acc. Lincei, serie 5ª, 1° sem., pag. 723 (1912).

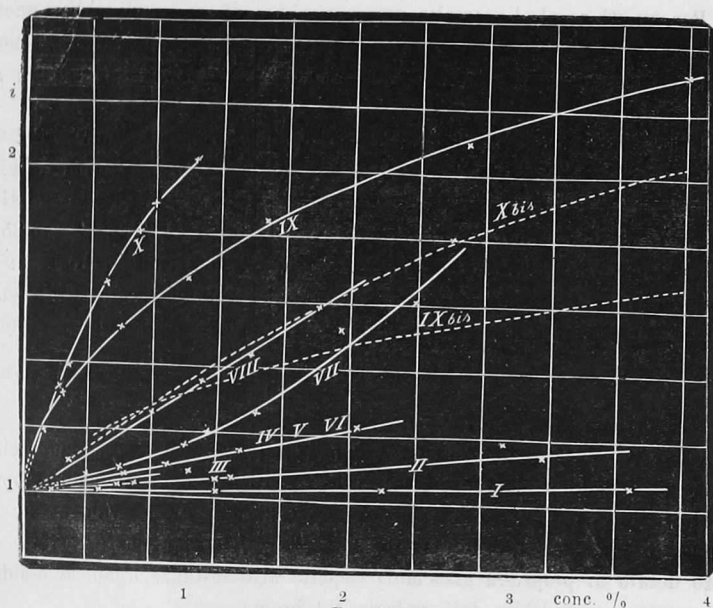


FIG. I.

I. iodoformio; II dibromobenzolo; III azonbenzolo; IV naftalina; V difenile; VI dinitrobenzolo; VII anidride benzoica; VIII fenantrenchinone; IX ac.  $\beta$ -iodopropionico; X ac. benzoico.

TAV. III.

conc. %	$\Delta$	PM	conc. %	$\Delta$	PM
I. Iodoformio $\text{CHI}_3 = 394$			VII. Anidride benzoica $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = 226$		
0.4672	0.25	398.1	0.2110	0.20	225
1.200	0.635	402.5	0.4372	0.39	238.8
2.256	1.17	410.7	0.8910	0.715	265.4
3.714	1.89	418.6	1.433	1.07	285.2
II. p. Dibromobenzolo $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 = 236$			2.422	1.43	360.7
0.5401	0.48	239.7	0.5495	0.48	243.9
1.226	1.05	248.7	2.022	0.84	260
3.173	2.48	272.5	1.942	1.19	347.6
5.322	3.78	299.9	2.632	1.88	406.4
0.3555	0.32	236.7	0.5148	0.45	243.7
0.7542	0.655	245.3	1.153	0.90	272.8
1.321	1.12	251.2	VIII. Fenantrenchinone $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2 = 208$		
2.932	2.26	276.4	0.2737	0.25	233.2
4.459	3.22	295	0.8081	0.66	261.4
III. Azobenzolo $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 = 182$			1.1090	0.84	281.2
0.2883	0.34	180.6	1.415	1.01	298.4
0.5433	0.61	186	1.799	1.16	330.3
1.071	1.16	196.7	IX. Ac. $\beta$ -Iodopropionico $\text{C}_3\text{H}_5\text{I.COOH} = 199.8$		
IV. Naftalina $\text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$			0.2400	0.195	262.1
0.2690	0.44	130.2	0.5980	0.42	302.2
0.6380	1.005	135.2	1.001	0.645	330.8
1.340	1.935	147.6	1.562	0.905	368.2
V. Difenile $\text{C}_{12}\text{H}_{10} = 154$			2.712	1.39	416.4
0.1936	0.265	155.6	3.968	1.83	462.0
0.4878	0.64	164.4	X. Ac. benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOH} = 122$		
0.9060	1.135	169.9	0.2752	0.345	170
1.415	1.68	179.4	0.6889	0.67	219
2.056	2.34	187	0.2323	0.305	161.8
VI. p. Dinitrobenzolo $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 = 168$			0.5257	0.56	201
0.3400	0.42	172.4	0.8027	0.74	230.4
0.8428	0.995	180.4	1.039	0.88	250.5

Per questi corpi, l'anomalia scomparirebbe riferendo gli abbassamenti crioscopici alle concentrazioni in volume; al contrario, essa persiste, benchè attenuata, per gli acidi  $\beta$ -iodopropionico e benzoico, come dimostrano i seguenti calcoli:

La densità dello iodio fuso e quella di due soluzioni iodiche all'1%, l'una di acido  $\beta$ -iodopropionico e l'altra di ac. benzoico, determinate a 115° e comparate all'acqua a 15°, sono rispettivamente  $d = 3,97$ ,  $d' = 3,91$  e  $d'' = 3,87$ , e quindi i loro volumi specifici risultano  $v = 0,2518$ ,  $v' = 0,2558$  e  $v'' = 0,2584$ . Con questi valori, sostituiti nella equazione lineare  $x = v + (v' - v)c$ , si ricavano senza errore sensibile i volumi specifici delle soluzioni di concentrazioni in peso  $c$  comprese nell'intervallo 0 — 1%. Il quoziente  $\frac{c}{x}$  darà le concentrazioni per 100 cc. di soluzione in un intervallo 0 — 4% circa; il che basta per il nostro scopo.

Ora, col nuovo calcolo delle percentuali in volume, i pesi molecolari relativi agli acidi  $\beta$ -iodopropionico e benzoico assumono l'andamento rappresentato dalle curve punteggiate IX bis e X bis della fig. 1<sup>a</sup>, vale a dire un andamento ascendente ancora ben manifesto. Ciò attesta che lo iodio è un mezzo dotato di proprietà associanti rispetto alle sostanze organiche ossidrilate, com'era prevedibile dall'analogia col bromo.

Intermedio fra gli idrocarburi e gli acidi decorre il comportamento crioscopico dell'anidride benzoica e del fenantrenchinone; sembrerebbe che anche questi composti ossigenati possedessero una lieve tendenza alla polimerizzazione (1).

Infine vi è luogo a ricercare quale influenza sull'andamento dei pesi molecolari abbia la verosimile formazione di iodocomplessi  $I_m \cdot R_n$  tra il solvente e le sostanze organiche, complessi che nel fuso dovrebbero esistere in equilibrio di dissociazione coi componenti. Disgraziatamente, se *a priori* è facile la previsione tenendo conto del valore di  $n$ , nel caso pratico nulla possiamo dire di preciso intorno alla proporzione e alla complessità dei prodotti  $I_m \cdot R_n$  (2). Forse l'alta temperatura di esperienza e la facile dissociazione di questi composti molecolari rendono di importanza secondaria la supposta solvatazione.

Beckmann non eseguì esperienze crioscopiche con sostanze organiche, ad eccezione dello iodoformio di cui si servì per determinare la costante d'abbassamento molecolare dell'iodio.

(1) In generale le anidridi e i chetoni si comportano normalmente in mezzi associanti. Vedi però Mascarelli e Vecchiotti, Gazz. chim. ital., 40 (1912), 1<sup>a</sup>, pag. 106.

(2) Olivari, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., pag. 470 (1911).