

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Fisica. — *Su l'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman: effetto longitudinale.* Nota di ANTONINO LO SURDO, presentata dal Socio A. RÒTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

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

4. Traendo profitto della circostanza che nell'alogeno fuso sono facilmente solubili gli elementi del 6° gruppo — S, Se, Te —, io ho studiato, qualche anno fa, il contegno crioscopico di questi metalloidi in soluzione iodica, giungendo a risultati numerici che vennero in seguito controllati da Beckmann ⁽²⁾.

La tabella seguente riassume alcune nuove misure:

TAV. IV.

| conc. % | <i>A</i> | PM(K=213) | conc. % | <i>A</i> | PM |
|---------|-------------|-----------|-----------------------|----------------|---------|
| | $S_8 = 256$ | | | $Se_8 = 158,4$ | |
| | | | 0.1520 | 0.29 | 111.7 |
| 0.2894 | 0.33 | 184 | 0.3274 | 0.60 | 116.2 |
| 0.6138 | 0.645 | 202.7 | 0.5106 | 0.905 | 120.2 |
| 0.8172 | 0.825 | 211 | 1.028 | 1.67 | 131.1 |
| | | | (5.038) | (6.87) | (156.2) |
| 1.068 | 1.025 | 222.1 | | $Te = 127.6$ | |
| 1.376 | 1.24 | 236.5 | ⁽³⁾ 0.2361 | 0.345 | 145.8 |
| 2.134 | 1.81 | 251.2 | 0.4215 | 0.61 | 147.2 |
| 3.167 | 2.565 | 257.5 | ⁽⁴⁾ 0.1210 | 0.192 | 134.2 |
| 4.730 | 3.85 | 261.7 | 0.4766 | 0.72 | 141.0 |

Lo zolfo dimostra in iodio una grandezza molecolare dell'ordine S_8 ; tuttavia, in soluzione diluita assume valori sensibilmente più piccoli.

Le depressioni prodotte dal selenio corrispondono ad un peso molecolare compreso fra Se e Se_8 ; solo in soluzioni molto concentrate si ottengono valori prossimi alla molecola biatomica.

Il tellurio, la cui miscela col solvente è accompagnata da fenomeni termici evidentissimi (sviluppo di calore), fornisce abbassamenti che si avvicinano a quelli calcolati per $Te = 127,6$. Questi valori crioscopici si spie-

⁽¹⁾ V. questi Rendiconti vol. precedente XXII, 2° sem. 1913, pag. 697.

⁽²⁾ Z. anorg. Chem., 63, pag. 63 (1909).

⁽³⁾ « Tellur in Stangen » Kahlbaum.

⁽⁴⁾ « Tellur puriss. subl. in Nadeln » T. Schuchardt.

gano, in gran parte, ricordando che, per fusione reciproca dei due elementi, si formano combinazioni del tipo TeI_x (1).

Meno agevole appare invece la interpretazione dei risultati relativi allo zolfo (soluzioni diluite) e specialmente al selenio. Infatti, poichè la grandezza molecolare di questi metalloidi in mezzi indifferenti è normalmente ottoatomica, la minore complessità ottenuta in iodio sembrerebbe indicare l'intervento di un'azione chimica tra solvente e soluto. Per contro lo studio completo degli equilibri di congelamento tra i metalloidi e l'iodio esclude la esistenza di ioduri di zolfo e di selenio, capaci almeno di cristallizzare dalla fase liquida (2).

L'argomento del quale da tempo mi occupo, richiede ulteriori esperienze e merita una discussione più ampia di quella che mi sarebbe consentita dalla brevità di questa Nota; perciò mi riprometto di trattarne *ex professo* in un prossimo lavoro, tanto più che il prof. Beckmann ha dedicato allo stesso studio una recentissima Memoria, dal titolo: « Verhalten von Jod zu Schwefel, Selen und Tellur » (3). Le ricerche crioscopiche ed ebullioscopiche di questo autore, di cui mi limito qui a riferire i risultati sperimentali per il confronto coi miei, provano:

1°) che lo zolfo in soluzione iodica, possiede essenzialmente la molecola S_8 , ma non si rileva alcun andamento speciale a bassa concentrazione;

2°) che il selenio viene scomposto sino alle molecole Se_2 e Se , non tanto in virtù della temperatura a cui si sperimenta, quanto per una influenza specifica del solvente;

3°) che il tellurio e l'iodio reagiscono fra di loro, con formazione di molecole le quali contengono meno di Te_2 .

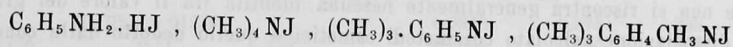
5. Per le determinazioni relative agli ioduri mi sono servito di uno dei consueti dispositivi che permettono di operare in ambiente perfettamente secco, essendo molti di questi sali anidri — o i rispettivi poliioduri — in alto grado igroscopici.

(1) Berzelius, Ann. de Chemie e phys., 58 (1835); Metzner, *ivi*, (7) 1898; Wheeler, Z. für anorg. Chem. 3 (1893); Gutbier e Hury, *ivi*, 32 (1902); Jaeger e Menke, Z. für anorg. Chem., 75, pagg. 241, e 77, pag. 320 (1913).

(2) Cfr. Pellini e Pedrina, Rend. Acc. Lincei, XVII, serie 5^a, pag. 78 (1908); Olivari, Rend. Acc. Lincei, XVII, 2° sem., serie 5^a, pag. 512 (1908). Forse nei miscugli fusi $S-J$ e $Se-J$ (specialmente in quest'ultimo caso) v'è luogo a supporre l'esistenza di composti parzialmente dissociati, i quali, per raffreddamento, anzichè separarsi allo stato solido, si scompongono in un miscuglio meccanico dei componenti. Cfr. la mia Nota « Studi sull'analisi termica », III, Rend. Soc. chim. ital., 1911.

(3) Z. für anorg. Chem., Band. 80, pag. 221 (1913).

Dai risultati ottenuti e dalla loro rappresentazione grafica (tav. V e fig. 2) emerge che i pesi molecolari degli ioduri alcalini (KJ, RbJ, NH₄J) e degli ioduri ammoniacali organici



presentano in iodio fuso un andamento anormale caratteristico e uniforme: in soluzioni diluitissime, i pesi molecolari sono molto prossimi ai normali;

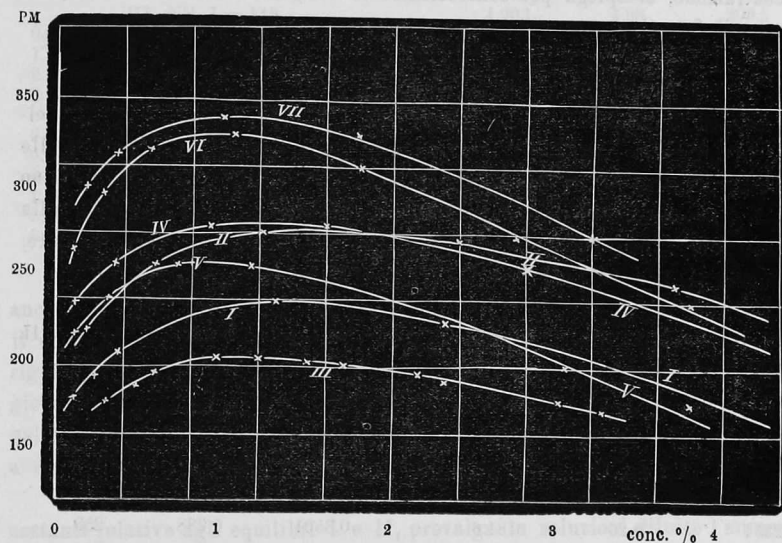
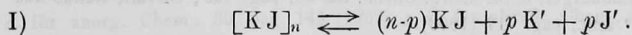


FIG. 2.

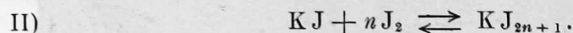
aumentano rapidamente colla concentrazione sino ad un massimo poi decrescono con continuità e, a concentrazioni elevate, assumono talvolta valori inferiori al teorico.

La discussione di questo interessante decorso dei pesi molecolari riesce particolarmente istruttiva nel caso dell'ioduro potassico, il solo sale di cui si conosca anche la conducibilità elettrica in iodio fuso. In base alle già citate esperienze di Lewis e Wecher, si calcola che, alla concentrazione in cui KJ raggiunge il valore massimo del peso molecolare (intorno all'1%), la sua conducibilità specifica sia paragonabile a quella delle migliori soluzioni acquose saline normaldecime. Ciò autorizza a ritenere che l'ioduro potassico, sciolto in iodio fuso, sia contemporaneamente dissociato e polimerizzato:



Il fenomeno non è nuovo; si può anzi affermare che l'esistenza di molecole polimere degli elettroliti rappresenta il caso generale delle soluzioni conduttrici non acquose, e porga una plausibile spiegazione del fatto che per esse non si riscontra generalmente nessuna identità fra il valore del grado di dissociazione calcolato coi metodi osmotici e quello dedotto dalla conducibilità elettrolitica (Walden).

Il presentarsi di un massimo nella serie dei pesi molecolari, oltre il quale la complessità del soluto apparentemente decresce coll'aumentare della concentrazione, si spiega poi considerando la verosimile formazione di poliioduri nel fuso (1):



Infatti, ammessa in seno al liquido un'associazione molecolare del solvente al soluto (solvatazione), la quale non alteri il numero delle particelle osmoticamente attive, è facile dimostrare che i pesi molecolari appariranno minori dei reali e tenderanno continuamente a diminuire col crescere della concentrazione. Tale andamento, di entità trascurabile in soluzioni diluite, diviene in modo speciale manifesto nelle soluzioni concentrate.

I. KJ; II. RbJ; III. NH₄J; IV. C₆H₅NH.HJ; V. (CH₃)₄NJ; VI (CH₃)₅C₆H₅NJ; VII. (CH₃)₅C₆H₄CH₃NI.

TAV. V.

| conc. % | Δ | PM | conc. % | Δ | PM |
|-----------------------------|----------|-------|---|----------|-------|
| I. KJ = 166 | | | IV. C ₆ H ₅ NH ₂ .HJ = 221 | | |
| 0.1092 | 0.128 | 181.6 | 0.1204 | 0.108 | 237.5 |
| 0.2351 | 0.26 | 181.6 | 0.3501 | 0.288 | 259 |
| 0.3760 | 0.385 | 192.6 | 0.8879 | 0.665 | 284 |
| 1.321 | 1.18 | 208.0 | 1.636 | 1.215 | 286.8 |
| | | | 2.844 | 2.32 | 261.1 |
| 2.302 | 2.370 | 224.9 | 4.756 | 4.73 | 214.1 |
| 2.760 | 2.70 | 217.7 | V. (CH ₃) ₄ N.J = 201 | | |
| 2.918 | 5.95 | 210.7 | 0.1116 | 0.11 | 216.1 |
| | | | 0.2792 | 0.245 | 242.7 |
| 3.725 | 4.11 | 193.1 | 0.7122 | 0.58 | 261.5 |
| 4.541 | 5.50 | 177.4 | 1.140 | 0.93 | 261.2 |
| 4.812 | 5.78 | 177.0 | 1.837 | 1.606 | 244.6 |
| | | | 3.087 | 3.25 | 202.3 |
| | | | 3.789 | 4.57 | 177 |
| 2,3 % KJ + HgJ ₂ | | | | | |
| 0.5197 (HgI ₂) | 0.15 | 737.9 | | | |
| 1.157 | 0.33 | 746.6 | | | |
| 3.509 | 1.00 | 747.4 | | | |

(1) Abegg e Hamburger, Z. für anorg. Chem., Bd. 50, pag. 403; Olivari, Rend. Acc. Lincei, vol. XVII, 2° sem., pag. 717 (1908).

Segue: Tav. V.

| conc. % | Δ | PM | conc. % | Δ | PM |
|--|----------|-------|---|----------|-------|
| II. $\text{RbJ} = 212.5$ | | | | | |
| 0.1786 | 0.17 | 223 | 0.0948 | 0.075 | 268 |
| 0.5859 | 0.48 | 260 | 0.2665 | 0.185 | 305.7 |
| 1.232 | 0.98 | 282.2 | 0.5444 | 0.35 | 331.3 |
| 2.393 | 1.85 | 275.6 | 1.068 | 0.67 | 121.5 |
| 3.702 | 3.18 | 248 | 1.816 | 1.215 | 318.4 |
| 4.582 | 4.30 | 227 | 2.711 | 2.10 | 283 |
| III. $\text{NH}_4\text{J} = 145$ | | | | | |
| 0.6832 | 0.725 | 200.7 | 3.830 | 3.385 | 241.1 |
| 1.711 | 1.81 | 201.3 | 4.903 | 4.98 | 209.5 |
| 2.141 | 2.32 | 196.6 | 6.537 | 8.18 | 170 |
| 2.975 | 3.48 | 182.1 | 7.793 | 11.28 | 147.1 |
| VI. $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NJ} = 263$ | | | | | |
| 0.3199 | 0.38 | 179 | 2.711 | 2.10 | 283 |
| 0.5413 | 0.60 | 192.2 | 3.830 | 3.385 | 241.1 |
| 0.9328 | 0.97 | 204.9 | 4.903 | 4.98 | 209.5 |
| 1.486 | 1.56 | 203 | 6.537 | 8.18 | 170 |
| 2.308 | 2.57 | 191.3 | 7.793 | 11.28 | 147.1 |
| 3.249 | 4.06 | 170.4 | VII. $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N.J} = 277$ | | |
| | | | 0.1784 | 0.124 | 306.5 |
| | | | 0.3656 | 0.235 | 331.4 |
| | | | 0.9749 | 0.59 | 352 |
| | | | 1.774 | 1.11 | 340.5 |
| | | | 3.265 | 2.50 | 278.2 |

Ma nel nostro caso la sostanza sciolta è un elettrolita e, di più, è anche in parte polimerizzata; ora, il crescere della concentrazione, favorendo il costituirsi delle molecole neutre e polimere del soluto, produrrà per tale riguardo un aumento dei pesi molecolari antagonistico alla diminuzione cagionata dalla solvatazione. Inoltre l'aumento sarà in particolar modo evidente nelle soluzioni diluite, poichè è noto che le curve di dissociazione tendono a divenire orizzontali.

Componendo le due influenze, potrà darsi che, per opportuni valori delle costanti relative agli equilibri I e II, prevalga in soluzioni diluite l'aumento dei pesi molecolari colla concentrazione, dovuto al retrocedere della dissociazione ionica e molecolare del soluto; e in soluzioni concentrate prevalga invece la diminuzione indotta dalla combinazione col solvente. E così la curva dei pesi molecolari presenterà un massimo (1).

Non insisteremo ulteriormente su queste considerazioni di carattere orientativo: ci basti concludere che lo stato dello ioduro potassico (e, verosimilmente, anche quello degli altri ioduri) in soluzione nell'iodio fuso è caratterizzato sia da dissociazione e polimerizzazione contemporanee, sia dalla formazione di complessi col solvente (poliioduri).

Beckmann, sperimentando sugli ioduri di potassio, di sodio, di litio, di rubidio e di cesio, si limita a constatare l'esistenza di molecole associate anche al punto di ebollizione dello iodio (184°); naturalmente, ciò esclude che l'anomalia osservata possa attribuirsi a fenomeni di isomorfismo,

(1) Cfr. Jones, « Hydrates in aqueous solution », Carnegie Institution (1907); Walden, Z. für anorg. Chem., 30, pag. 145 (1902), e Z. für physik. Chem., 55, pag. 321 (1906).