

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

colate, per le quali deve ritenersi assolutamente fuori causa il riferimento ad un periodo più recente di quello dei depositi subapennini, questo riferimento può ammettersi solo in quanto riguarda il conglomerato nel quale si ha modo di riscontrare noduli di calcare miocenico.

Un'altra lacuna è quindi colmata, e lo studio dello sviluppo riguardante le rocce della Sardegna rimane così attendibilmente delineato con dati utili e precisi sui quali mi propongo di ritornare ampiamente in una successiva Memoria.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle combinazioni inferiori di alcuni elementi* ⁽¹⁾. Nota di L. MARINO, presentata dal Socio R. NASINI ⁽²⁾.

Da una serie di pregevoli lavori, apparsi in questi ultimi anni, risulta che, applicando le leggi degli equilibri chimici ⁽³⁾ allo studio dei rapporti esistenti fra i vari gradi di ossidazione di uno stesso elemento, o fra questo ed i suoi composti tipici, è possibile il dimostrare che esistono nuove combinazioni nelle quali la valenza dell'elemento considerato è ancora diminuita di grado. Un tal complesso di ricerche, mentre porta un nuovo contributo sperimentale all'antica ipotesi della valenza variabile, sempre in completo accordo con le odierne teorie, viene d'altro canto a confermare sempre più il concetto che il grado di valenza per un dato elemento, non solo dipende dalla natura della coppia di elementi che reagiscono, ma è definito anche dalle esterne circostanze, dalle variabili del sistema considerato ed in particolar modo dalla temperatura. La conoscenza di queste condizioni di equilibrio lascia anzi dedurre la variazione dell'energia libera messa in giuoco nella graduale saturazione di questi gradi di valenza, sia in casi semplici, quali ad es. i composti alogenati del fosforo, sia in casi più complicati quali il sesquicloruro di platino o di palladio, i cloruri di iridio, gli ossidi del tungsteno ecc., allo scopo evidente di potere dal confronto delle singole affinità risalire a conclusioni più generali e sui rapporti dell'affinità totale e su queste parziali affinità di valenza.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 6 luglio 1915.

⁽³⁾ Vedere ad es. Abel, Z. f. anorg. Chem., 26, 361 (1901); Förster u. Seidel, ibid., 14, 106 (1897); Fredenhagen, Z. f. anorg. Chem., 29, 396 (1907); Peters, Z. f. phys. Chem., 26, 193 (1898); G. N. Lewis, Z. f. phys. Chem. 55, 449 (1906); Bose, Z. f. Elektr., 13, 477 (1907), 14, 314 (1908), e 14, 85 (1908); Denham, Journ. of the chem. soc., 93, 424 (1908) e 93, 833 (1908); Lothar Wöhler u. S. Streicher, Berl. Ber., 46, 1577 (1913).

Studi e confronti, fatti in questa direzione, potranno in seguito portare notevoli vantaggi teorici e pratici, purchè le rispettive condizioni di equilibrio vengano assai accuratamente discusse, se non si vogliono trarre erronee deduzioni. Dico, accuratamente, perchè non sempre basta un semplice esame dei dati sperimentali per avere il diritto di concludere. Dalla conoscenza dell'equilibrio, ad es. fra calcio e idrogeno ⁽¹⁾, si sarebbe portati ad ammettere l'esistenza di un sottoidruro di calcio; per gli idruri di cerio e di lantanio, dal comportamento anormale che si osserva nella misura della pressione di dissociazione ⁽²⁾, si sarebbe tentati di ammettere una particolare variazione nella struttura molecolare degli idruri; per le combinazioni di idrogeno e nichel ⁽³⁾, dall'incapacità dell'idruro, ottenuto dal nichel ridotto ad alta temperatura, di idrogenare il benzolo, si vorrebbe ammettere che debba esistere un idruro più povero in idrogeno, forse Ni_2H_2 . Dal diagramma di equilibrio fra bismuto e cloro ⁽⁴⁾ dovremmo giungere al sottocloruro di bismuto; e lo stesso avverrebbe per gli altri sottosali dello stesso metallo. Le misure di polarizzazione del cloruro di bario non ancora fuso farebbero confermare l'esistenza di un sottocloruro di bario ⁽⁵⁾, già ammesso da Guntz ⁽⁶⁾; e le misure di tensione per i composti alogenati dell'iridio svelerebbero un monocloruro di iridio, $IrCl$, finora non noto. Analogamente, per altri elementi si sarebbe giunti ad accettare la formazione di ossidi o di cianuri o di combinazioni complesse inferiori.

Ora non bisogna dimenticare che nella misura degli equilibri chimici, specie allorchando i vari gradi di valenza sono collegati ad eterogenei, completi stati di equilibrio, intervengono sovente le influenze di diversi fattori che velano il fenomeno principale; e solo un accurato esame dei fatti osservati può dar luce nelle conclusioni che se ne posson ritrarre. Scopo infatti di queste nuove ricerche si è quello di mettere in rilievo come, in molti casi, i valori sperimentali ottenuti han condotto ad erronee conclusioni perchè furono trascurati alcuni particolari di osservazione i quali, se apparentemente possono sembrare di secondaria importanza, sostanzialmente formano la base di qualsiasi logico ragionamento.

Scegliamo per ora, fra i vari argomenti da discutersi, quelli dell'idruro di calcio e del sottocloruro di bario.

Com'è noto, dopochè Moissan ⁽⁷⁾ ha fatto rilevare che il calcio metal-

⁽¹⁾ Z. f. anorg. Chem., 82 (1913), 130.

⁽²⁾ Ann. der Chem., 325, pag. 281.

⁽³⁾ P. Sabatier, *Die Hydrierung durch Katalyse*, Leipzig 1913.

⁽⁴⁾ Z. f. phys. Chem., 64, 488 e 499.

⁽⁵⁾ Z. f. anorg. Chem., 41 (1904), 424.

⁽⁶⁾ Bull. Soc. Chim., [3], 29, 490 (1903).

⁽⁷⁾ Compt. rend., 127 (1899), 29; Ann. chim. phys., [7], 18 (1899), 311; Bull. Soc. chim., [3], 21 (1899), 876.

lico assorbe idrogeno, Gautier ⁽¹⁾ fece notare che per 675° comincia l'idruro a dissociarsi, e che un analogo fenomeno si osserva per le corrispondenti combinazioni di bario e di stronzio. Una più completa ricerca sulla dissociazione dell'idruro di calcio fu pubblicata recentemente da Moldenhauer e C. Roll-Hansen ⁽²⁾, e, entro limiti ristretti di temperatura (641-747°), anche da J. N. Brönsted ⁽³⁾.

Moldenhauer e Roll-Hansen stabilirono la curva di dissociazione tanto per l'idruro di calcio preparato dalla fabbrica elettrochimica di Bitterfeld, quanto per l'idruro di calcio puro sintetico. In base alla curva ottenuta per l'idruro normale CaH_2 , essi si domandarono se non fosse possibile anche per il calcio una combinazione CaH analoga a quelle ammesse da Troost e Hautefeuille ⁽⁴⁾ quando l'idrogeno agisce sui metalli alcalini, ad es. Na_2H e K_2H .

L'esistenza di una tale combinazione credono essi di poter dedurre dalle misure di tensione. Difatti, se il calcio assorbe la metà dell'idrogeno richiesto per avere CaH_2 , cioè quanto ne richiede l'ipotetico composto CaH , la curva assume realmente una nuova direzione; per circa 917° la pressione osservata è di 105 mm., che si ripete anche evacuando diverse volte l'apparecchio. Facendo assorbire a questa stessa sostanza tanto idrogeno da avere CaH_2 , si riottiene una pressione di 186 mm. di mercurio, pressione che coincide con quella letta in varie altre esperienze per la dissociazione del CaH_2 . A prima giunta questo direbbe che, oltre all'idruro normale, esiste una combinazione contenente meno idrogeno. Ora da un lungo ed accurato studio dell'argomento ⁽⁵⁾, i risultati del quale verranno minutamente descritti in un altro lavoro che pubblicherò insieme con P. Quinto, risulterebbe che i valori ottenuti per la curva di dissociazione dei composti di idrogeno e calcio sono assai prossimi a quelli dati da Moldenhauer e Roll-Hansen, l. c., ma possono avere un significato solo per il composto più idrogenato.

Quando si tenta di costruire la seconda curva, che dovrebbe rappresentare la dissociazione del CaH , allora i fatti osservati svelano che durante la misura si ha da fare con un fenomeno facile a sfuggire, a causa del quale una parte dell'idrogeno si sottrae alla misura; donde i valori più bassi.

Si potrebbe subito obiettare che l'idrogeno reagisce col tubo di quarzo entro il quale avviene la reazione; ma questo non è, perchè col dispositivo

⁽¹⁾ Compt. rend., 134 (1902), 1108.

⁽²⁾ Z. f. anorg. Chem., 82 (1913), 130.

⁽³⁾ Z. f. Elektr. 20, 81 (1914).

⁽⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [5], 2, 273.

⁽⁵⁾ Rispetto alla preparazione dell'idruro di calcio, che oggi si prepara in grande col brevetto tedesco (D. R. P., 188570) in grossi pezzi compatti che servono per avere idrogeno in grandi quantità a scopo militare, posso confermare che non è possibile preparare, come vorrebbe il brevetto, questo composto per azione dell'idrogeno a pressione atmosferica sul calcio fuso (795° circa), perchè per questa temperatura la pressione di dissociazione è già più grande di quella atmosferica.

impiegato (tubo di ferro entro tubo di quarzo) posso dimostrare, come sarà descritto nella seconda parte del presente lavoro, che tutto l'idrogeno impiegato, entro i limiti delle temperature raggiunte, si ritrova o libero nello spazio del tubo e dell'annesso manometro, o combinato al calcio nelle parti più fredde.

La causa di questa differenza deve ricercarsi nella volatilità del calcio. Con l'innalzarsi della temperatura, il processo di dissociazione sarebbe dato dall'espressione d'equilibrio



ma al disotto degli 800° un po' di calcio viene a condensarsi nelle parti meno roventi del tubo che lo contiene. In questo piccolo spazio di deposizione, che è variabile, la temperatura è inferiore a quella costante del tratto in cui avviene la dissociazione, per cui dell'idrogeno reso libero se ne fissa sul calcio distillato tanto quanto corrisponde alla pressione di dissociazione dell'idruro per la temperatura che acquista il calcio deposto nel punto considerato. Con qualche piccolo artificio è possibile di misurare questa distanza e stabilire in qual modo è distribuito l'idrogeno nelle singole parti dell'apparecchio, al momento in cui si interrompe l'esperienza; per cui è da escludersi che la nuova curva delle misurate pressioni di dissociazione indichi la presenza di un nuovo composto. Praticamente, detta curva è assai vicina a quella data da Moldenhauer e Roll-Hansen, ma non spetta all'equilibrio di dissociazione



Se così fosse, in una delle parti del tubo, ad una adeguata temperatura, la sostanza analizzata dovrebbe avere una composizione assai vicina al rapporto CaH , mentre in realtà i documenti analitici conducono sempre, a seconda della quantità di idrogeno impiegato o all'idruro normale o ad un miscuglio di $\text{CaH}_2 + \text{Ca}$.

I documenti analitici e la relativa discussione confermano dunque pienamente questa conclusione e mostrano che per questa via non è possibile di dedurre l'esistenza di un composto di idrogeno e calcio nel quale il calcio funzioni da elemento monovalente.

Ciò posto, è chiaro che:

1) non si può parlare di calore di combinazione del primo o del secondo atomo di idrogeno;

2) si spiega perchè, quando dai valori di p sperimentalmente trovati calcoliamo il valore di Q (= calore di combinazione) servendoci della equazione abbreviata di Nernst

$$\log p = \frac{Q}{4.57 T} + 1.75 \log T + 1.6,$$

si osserva una differenza in meno rispetto ai dati ottenuti per via calorimetrica.

Che non si possa parlare di calore di combinazione del primo o del secondo atomo di idrogeno, risulta evidente quando si ricordi che l'equilibrio da considerarsi è espresso da



e non da



la quale equazione potrebbe ipoteticamente dar poi luogo alla seguente, solo con l'innalzarsi della temperatura, perchè allora soltanto



Quanto alla discrepanza fra il calcolato ed il trovato, basta far osservare che, nell'anzidetta formola abbreviata del Nernst, Q varia col variare della pressione (espressa in atmosfere) p e col variare di T (temperatura assoluta), e che, per un certo valore della temperatura, Q nella maggior parte dei casi (entro i limiti dell'esattezza concessa dalla su riportata formola, ma varrebbe lo stesso ragionamento se si applicasse la formola più esatta) rimane determinato con grande approssimazione se p rappresenta la vera misura della pressione.

Ora nel nostro caso il suo valore è influenzato dalla quantità di calcio che sublima, la quale, oltre alle cause minori, varia molto con la temperatura. E quanto più alta è questa, tanto più rilevanti sono le differenze che si avranno nel valore di p e quindi nel valore di Q , perchè maggiore è la quantità di calcio che si trova in grado di riassorbire una parte dell'idrogeno durante l'esecuzione dell'esperienza. La ricerca di J. N. Brönstedt⁽¹⁾, che misura la tensione di dissociazione dell'idruro di calcio nell'intervallo di temperatura fra 641° e 747°, confermerebbe questo modo di vedere. Egli ottiene per Q_{18} un valore più grande di quello dedotto termodinamicamente da Moldenhauer e Roll-Hansen ($Q_{18} = 43900$; $Q_{900} = 42000$ cal.), e, per conseguenza, più vicino a quello che trovarono Guntz e Basset⁽²⁾, cioè 46200 cal. Per via calorimetrica Brönstedt trova, per il calore di combinazione, $Q_{18} = 45100$ cal., che, come si vede, è assai vicino al precedente. E la differenza non è dovuta soltanto al fatto che Guntz e Basset si riferiscono al calcio solido, mentre Moldenhauer si riferisce al calcio liquido. Finchè per il sistema considerato fondiamo il ragionamento sulla posizione delle curve di tensione e consideriamo i componenti indipendenti e le relative

⁽¹⁾ Z. f. Elektr., 20, pag. 81 (1914).

⁽²⁾ Compt. Rend. 140, 863; C. B. 1905, I, 1305.

fasi, avremo sempre nella volatilità del calcio una causa di errore non trascurabile, capace di spostare l'equilibrio per la temperatura considerata.

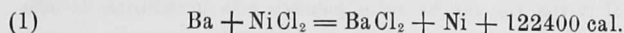
Per quanto riguarda il sottocloruro di bario, bisogna ricordare che Guntz (1) l'ottenne per la prima volta da bario metallico sul rispettivo cloruro. Ebbe una massa bruna omogenea al microscopio, cristallina, che, scaldata al rosso verso 1000° nel vuoto allo scopo di fondere il prodotto, lasciò volatilizzare il bario, e rimase del cloruro baritico $BaCl_2$. Secondo lui, sarebbe questa la causa per la quale non si riesce a preparare il bario elettrolizzando il cloruro fuso. Senza discutere per ora se questa sia proprio la vera causa di questo insuccesso, ho potuto però confermare che, se si sottopone all'elettrolisi il cloruro di bario fuso impiegando un anodo di carbone, si ottiene subito uno sviluppo di cloro, ma poi l'intensità diminuisce senza produrre alcun effetto utile. La quantità di bario che assorbe il corrispondente cloruro fra 850-860° può variare: per cui i cristalli bruni omogenei al microscopio hanno spesso una composizione compresa fra quella del $BaCl$ e quella del $BaCl_2$. Data l'impossibilità di purificarlo, il prodotto veniva preparato in questo modo: in una navicella di alundo, posta entro un tubo di quarzo e rivestita di ferro, scaldavo gr. 1.0414 di $BaCl_2$ anidro, mescolati con gr. 0.3434 di bario, per circa un'ora nel vuoto ad una temperatura compresa fra 855 e 860° in modo da fondere il bario. Dopo raffreddamento, separavo i cristalli colorati che apparivano più modificati, e su essi dosavo il bario sotto forma di solfato. Per gr. 0.409 di prodotto si trovò di bario gr. 0,289, cioè una percentuale di bario di 70.66, mentre per $BaCl$ si calcola 79.48 e per $BaCl_2$ 65.95. Questo farebbe credere che il bario si diffonde nei cristalli di cloruro di bario prima ancora che questo fonda e prenda origine una soluzione solida. Lo stesso fatto si deve verificare quando si preparano i composti del tipo $BaX \cdot NaX$ che Guntz ottiene o per elettrolisi del miscuglio $BaCl_2 + NaCl$ o per fusione, in crogiuolo chiuso, del miscuglio $BaCl_2 : 2 Na$. Se si opera in crogiuolo di ferro chiuso e si varia la quantità di sodio riducendola ad es. alla metà, si ottiene una massa cristallina grigiastra, per la quale, ove si abbia cura di scegliere rapidamente i cristalli di apparenza più omogenei, si trova un contenuto in bario inferiore a quello che si calcola per $BaCl \cdot NaCl$. E lo stesso avviene per lo ioduro. Anche quindi per questi sali probabilmente si tratta di una soluzione solida di sodio in cloruro di bario. Io ho cercato di vedere se potevo in modo non dubbio provare l'esistenza della soluzione solida; ma le gravi difficoltà sperimentali incontrate non mi permettono di dire ancora l'ultima parola decisiva. Non si può infatti escludere che si tratti di polverizzazione metallica in cristalli di cloruro di bario, analogamente a quanto avrebbero trovato Lorenz e Eitel (2) per le nebbie metalliche di piombo in cloruro di piombo

(1) Bull. Soc. Chim. [3], 29, 490 (1903).

(2) Z. f. anorg. Chem., 91 (1915), pag. 46.

e di argento e tallio nei rispettivi cloruri, giacchè in un caso sono riuscito ad avere dei cristalli colorati, apparentemente omogenei, di $\text{BaCl}_2 + \text{Ba}$, ma con spigoli incolori. Questi cristalli si trasformano in cristalli di cloruro baritico, otticamente vuoti all'ultramicroscopio.

A questo risultato sembra contraddicano le deduzioni di Haber e di Tollocco (¹), i quali trovano che la polarizzazione per il puro cloruro di bario a 600° (elettrolisi con anodo di nichel e catodo di grafite) è sempre più alta di quella che si calcola con la regola di Thomson per la reazione



utilizzando come calore di reazione il dato di Guntz nella scomposizione $\text{Ba (sol.)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Aq} = \text{Ba(OH)}_2 \text{Aq} + \text{H}_2 \text{ (secco)} + 92500 \text{ cal.}$ e servendosi dei numeri di Thomson discussi da Ostwald. È cioè sempre superiore a 2.86 volts, mentre con la regola di Thomson si calcola 2.65 volts. In realtà, misurando la polarizzazione con il dispositivo di Haber e Tollocco si ottiene subito un valore variabile da 2.95-3 volts, che si abbassa, in meno di un minuto, a 1.95 volts, ma l'interpretazione da darsi deve esser diversa. Gli autori ritengono che questo valore rappresenti una differenza troppo grande rispetto alla tonalità termica della 1^a reazione, per potere ritenere il valore di 1.95 volts come corrispondente all'energia libera di formazione di BaCl_2 (solido) e Ni da bario metallico e NiCl_2 , per cui rimarrebbe inspiegato il valore iniziale più alto. Tale differenza spiegherebbero invece bene ammettendo il sottocloruro, perchè allora si può attribuire il valore di 1.9 volts alla reazione $2 \text{BaCl} + \text{NiCl}_2 = 2 \text{BaCl}_2 + \text{Ni}$, dalla quale si può calcolare, per l'osservata tensione di 1.9 volts, con la regola di Thomson, la tonalità termica dell'ultima reazione che è di 87800 cal. Ora, questo non contraddice a quanto sopra ho affermato, perchè, pur ammettendo che l'ipotetico prodotto Ba Cl non sia che una soluzione solida, sussisterebbe l'ultima reazione, e quindi sempre le stesse conclusioni.

Ad ogni modo, prima di poter comprovare anche per tali reazioni la relazione fra il valore della polarizzazione e la tonalità termica, occorrerebbe chiarire tutti i possibili fenomeni che si compiono all'anodo o al catodo, perchè, come risulta dagli interessanti lavori di R. Lorenz e collaboratori (²) sui sali fusi, oltre all'eventuale originarsi di sottocloruri, anche altre cause genesi di nebbie metalliche, solubilità dei metalli nel fuso, e, secondo me, anche la diffusione del prodotto in vicinanza del punto di fusione, mentre costituiscono un complesso di fenomeni propri dei sali fusi, possono contribuire a modificare grandemente l'andamento del fenomeno principale che si studia.

Continuerò la trattazione degli argomenti ricordati in questa Nota.

(¹) Z. f. anorg. Chem., 41 (1904), 424; Ann. Phys., 26 (1908), 935.

(²) Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. 3, Knapp 1906.