ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.

1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Fisica. — *Influenza della dissociazione sull'assorbimento del permanganato di potassio.* Nota del dott. EMILIO ADINOLFI, presentata dal Corrisp. M. CANTONE (1).

Per essere la quantità di luce assorbita dalle soluzioni funzione esponenziale dello spessore dello strato assorbente e della concentrazione della sostanza che esercita l'assorbimento, le leggi di Lambert e di Beer offrono due vie distinte per la ricerca dei centri di risonanza. La identità dei risultati ottenuti da queste due vie diverse è subordinata alle condizioni che nelle differenti concentrazioni o lo stato molecolare della sostanza non varii o che la variazione non eserciti influenza sul modo di funzionare del vibratore. E, senza questa seconda ipotesi, non potremmo spiegarci perchè molte sostanze, per le quali si suole ammettere un potere colorante proprio del jone positivo o negativo, non presentano variazioni dell'assorbimento con la dissociazione. Sull'argomento vi è l'interessante produzione del Magnanini (2) con misure fotometriche eseguite sui cromossalati, sui violurati, su alcuni sali di Cu e Ni e sul permanganato potassico; e le conclusioni furono prima in disaccordo con la teoria degli joni colorati dell'Ostwald, e poi in concordanza con essa. Nè le misure del Vaillant (3), a giudizio dello stesso autore, sono decisive al riguardo, in quanto che, mentre per il permanganato di zinco si riscontra una influenza certa della dissociazione sull'assorbimento, per i corrisponeenti sali di Ba e di K non si possono invece trarre conclusioni sicure. Il difetto comune a queste ricerche è la poca sensibilità dei metodi impiegati.

Una variazione dell'assorbimento, dovendo importare o uno spostamento ei centri o una variazione della loro intensità relativa, può facilmente essere essa in rilievo con il metodo spettrografico da me indicato nella Nota precedente. Si è fatto perciò il confronto tra soluzioni di permanganato in presenza del solvente puro e la stessa soluzione che diffonde in altra avente il medesimo catione e concentrata al punto da aversi un grado di dissociazione trascurabile. In questo secondo caso, se si opera con soluzione diluita di permanganato, la diffusione è accompagnata da una diminuzione del grado di dissociazione.

Pervenuta all'Accademia il 30 giugno 1920.

(1) Rend. R. Acc. dei Lincei, 1891, vol. VII, 2° sem.; id. id., 1893, vol. II, 1° sem. id. id. 1893, vol. II, 2° sem.; id. id., 1895, vol. IV, 2° sem.

(2) Ann. de chim. et de phys., 1903, tom. 28, pag. 213.

Le fotografie della 3ª negativa riguardano due soluzioni di $KMnO_4$ all' 1 ‰ (concentrazione alla quale la dissociazione è completa), l'una in presenza di una soluzione di KSO_4 al 5 % e l'altra in presenza di acqua distillata.

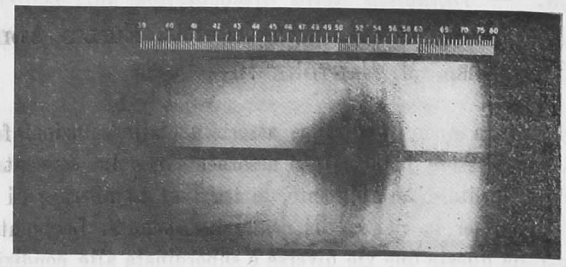

Fig. 3.

Si riscontra perfetta identità nella posizione dei massimi e nella loro intensità.

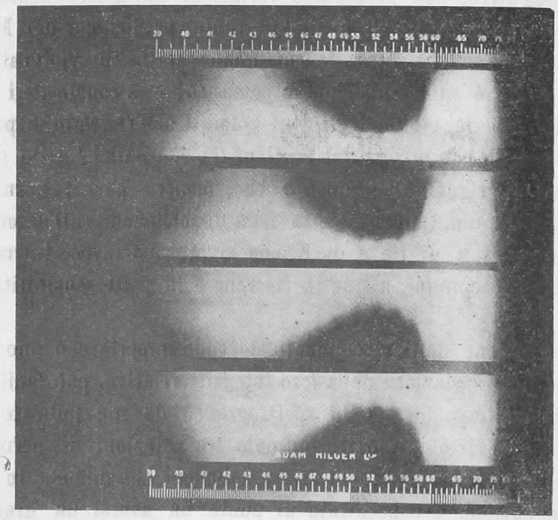

Fig. 4.

La seconda serie di fotografie mette a confronto soluzioni di $KMnO_4$ al 2 ‰, che diffonde nel solvente puro (fot. 1 e 2 della Nota precedente), con la stessa soluzione diffondente in altra di KCl alla concentrazione di 3 molecolegrammi per litro (fot. 3 e 4).

Parmi così ancora provato, e in modo molto semplice, che la dissociazione per il permanganato potassico non è seguìta da una variazione nello

spettro di assorbimento, il che farebbe supporre che il gruppo atomico MnO_4 conserva la propria funzione anche nella molecola non dissociata, imponendo la sua vibrazione caratteristica.

***

I risultati delle ricerche, brevemente esposte in questa Nota e nella precedente, possono riassumersi nelle seguenti conclusioni:

1°) La ricerca dei centri di assorbimento può essere fatta con vantaggio, nei riguardi della precisione e speditezza, sottoponendo all'esame spettrografico soluzioni a concentrazione variabile per diffusione.

2°) I permanganati di potassio e di calcio hanno lo stesso spettro di assorbimento; e le frequenze degli otto centri, che li caratterizzano nello spettro visibile, sono legate dalla relazione $\nu = \nu_m \pm 753\,n$.

3°) La dissociazione non ha influenza sullo spettro di assorbimento del $KMnO_4$.

Rendo al prof. Cantone pubbliche grazie per l'aiuto di cui mi è stato prodigo.

Chimica. — *L'analisi termica del sistema nitrato di tallio-nitrito di tallio-* (1). Nota di Vittorio Cuttica, presentata dal Corrispondente Guido Pellizzari (2).

Lo studio termico di questo sistema, i cui risultati sono esposti nella presente Nota, è stato fatto, a complemento del lavoro pubblicato lo scorso anno da Rolla e Belladen (3), allo scopo di stabilire l'eventuale formazione di complessi nitroso-nitrici del tallio.

Dalla conducibilità specifica delle soluzioni acquose preparate sostituendo in una soluzione di $TlNO_3$ mano a mano a quantità crescenti di solvente volumi eguali di soluzione di $TlNO_2$ di nota concentrazione, non è possibile ricavare deduzioni sicure, poichè la curva rappresentante i valori delle conducibilità specifiche in funzione delle concentrazioni non presenta, secondo le determinazioni di Rolla e Belladen, un punto di flesso ben netto, come sarebbe richiesto per dedurre, seguendo il metodo di Kohlrausch, la formazione di un complesso.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica-Fisica del R. Istituto di studî superiori in Firenze, giugno 1920.

(2) Pervenuta all'Accademia il 28 luglio 1920.

(3) Gazzetta Chim. Ital., an. 49, parte II, pag. 223.