

PROPRIETÀ TERMICHE NOTEVOLI DELL' IODURO D' ARGENTO E DEI CORPI  
 $PbI_2 \cdot AgI$ ;  $Cu_2I_2 \cdot AgI$ ;  $Cu_2I_2 \cdot 2AgI$ ;  $Cu_2I_2 \cdot 3AgI$ ;  $Cu_2I_2 \cdot 4AgI$ ;  
 $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ ; NOTA DEL PROFESSORE M. BELLATI E DEL DOT-  
 TORE R. ROMANESE.

Nella classe degli ioduri, forse più che in altre classi di corpi, è frequente il caso che a determinate temperature si presentino delle modificazioni di struttura, accompagnate da fenomeni fisici notevoli. Così i corpi  $HgI_2 \cdot 2AgI$ ;  $HgI_2 \cdot 3AgI$ ;  $HgI_2 \cdot Cu_2I_2$ , che abbiamo considerati in un precedente lavoro (<sup>1</sup>), cangiano di colore a temperature ben definite e contemporaneamente assorbono od emettono una quantità notevole di calore e si dilatano o contraggono in modo affatto anormale. Anche l'ioduro mercurico e quello di piombo presentano anomalie dovute a cangiamenti di struttura. Ma forse il corpo più interessante a questo riguardo è l'ioduro d'argento, il quale presenta il singolare fenomeno di diminuire, anzichè crescere di volume quando venga riscaldato.

Anche altre sostanze in cui sia contenuto l'ioduro d'argento presentano dei fenomeni termici interessanti. Possiamo, ad esempio, citare alcuni clorobromoioduri d'argento, la cui dilatazione fu studiata da Rodwell (<sup>2</sup>), e tutti quei corpi di cui ci occuperemo nel presente lavoro. In questo la parte sperimentale che veramente ci spetta è quella che riguarda le determinazioni calorimetriche (<sup>3</sup>): le proprietà generali e la dilatazione termica delle varie sostanze furono invece studiate dal Rodwell in Inghilterra. Noi qui riassumeremo anche le ricerche del fisico inglese, onde rendere più completa l'esposizione delle singolari proprietà termiche di questi corpi. Avvertiamo poi che gli esemplari dei corpi, sui quali abbiamo sperimentato, sono quegli stessi che servirono agli studi del Rodwell e che egli gentilmente ci ha forniti.

(1) *Atti R. Istituto veneto* (1880) (5), VI. — *Nuovo Cimento* (1880) (3), VIII.

(2) *Philosophical Transactions of the Royal Society*. Parte III, 1882.

(3) I risultati delle nostre esperienze furono pubblicati anche nelle *Philos. Transactions of the Royal Society*. Parte III, 1882.

Dapprima indicheremo brevemente i metodi seguiti nelle varie determinazioni, poi esporremo i risultati ottenuti per i singoli corpi.

1. Il Rodwell misurò la dilatazione delle varie sostanze, ridotte in aste lunghe circa sei pollici e riscaldate in un truogolo contenente acqua, oppure paraffina o ceresina, a seconda delle temperature. Una combinazione di leve ingrandiva circa 5400 volte le variazioni di lunghezza delle aste, e una vite micrometrica permetteva di valutare in misura assoluta queste variazioni. La vite aveva il passo di  $\frac{1}{100}$  di pollice e la testa divisa in 250 parti eguali. Potendo agevolmente leggere la metà di queste divisioni, si stimavano variazioni di  $\frac{1}{20000}$  di pollice, ossia di circa 0,00051 mm. Esperienze preliminari, fatte su metalli di cui era nota la dilatazione, mostrarono che lo strumento, usato con le debite cautele, dava risultati molto soddisfacenti.

Per determinare la dilatazione cui vanno soggetti i corpi nel passaggio dallo stato solido al liquido, il Rodwell adoperava un tubo conico di platino, di nota capacità, e lo empiva della sostanza liquefatta alla temperatura di fusione: avvenuta la solidificazione, pesava il tutto, poi riempiva di mercurio la cavità prodottasi per la solidificazione, e tornava a pesare. Allora, conoscendo la temperatura di fusione del corpo e la dilatazione del platino, era facile calcolare la densità del corpo stesso prima e dopo della solidificazione.

Le temperature di fusione furono in generale determinate dal Carnelley.

2. Nelle misure calorimetriche da noi fatte abbiamo seguito il metodo delle mescolanze.

L'apparecchio riscaldante (*Tav. I, fig. 1*) consta di un lungo vaso cilindrico verticale d'ottone, fornito d'agitatore e contenente paraffina: un secondo vaso più stretto e un po' più corto del primo, chiuso al di sopra da un grosso turacciolo di sovero, s'immerge nella paraffina lungo l'asse del primo cilindro e costituisce così una camera, dove l'aria assume molto prossimamente la temperatura della paraffina esteriore. Entro a questa camera sta poi l'apparecchio rappresentato dalla figura 2, sostenuto ad altezza conveniente per mezzo del termometro che at-

traversa a sfregamento il turacciolo del secondo cilindro. La sostanza che si vuol studiare, ridotta mediante la fusione a bastoncini sottili, è distribuita entro al cilindro della figura 2 intorno al serbatoio del termometro. Questo cilindro a doppie pareti di ottone, lungo circa 12 cent. e del diametro di 3 cent., è chiuso superiormente da un turacciolo che dà passaggio al termometro e inferiormente da una porticina circolare a due battenti e a doppia parete. Durante il riscaldamento la porticina è chiusa e serve a sostenere i bastoncini del corpo: la si apre quando si vuol fare cadere questi bastoncini nel calorimetro, e perciò basta portare l'apparecchio della figura 2 sopra la bocca del calorimetro e premere all'estremità della leva rappresentata a sinistra della figura. Per togliere il cilindro dall'apparecchio riscaldante, portarlo fino al calorimetro, e lasciar in questo cadere il corpo, s'impiega appena qualche secondo. In tempo così breve, e protetto dall'involucro a doppia parete, il corpo non soffre alcuna perdita apprezzabile di calore. È appunto per questa ragione, e per potere con facilità mantenere a lungo costante la temperatura, che abbiamo adottata la disposizione ora descritta, sebbene richieda molto tempo per ogni determinazione.

Per la misura delle temperature nell'apparecchio riscaldante abbiamo usato un termometro del Geissler diviso in mezzi gradi e campionato sul termometro ad aria.

La correzione per la diversa temperatura della colonnina di mercurio sporgente al di fuori dell'apparecchio riscaldante era di solito nulla, ed in ogni caso (anche a temperature assai alte) molto piccola, perchè la lunghezza dei vasi cilindrici permetteva d'immergere il termometro nella camera dell'aria calda fino al livello superiore della colonnina di mercurio.

Il calorimetro (fig. 3) era costituito da un cilindro di rame a pareti sottilissime, contenente circa 125 grammi d'acqua. Esso era fornito di coperchio e circondato da un vaso di latta piuttosto grande ripieno d'acqua. Ad agitar l'acqua del calorimetro serviva un telaio di filo di rame coperto da una reticella d'ottone mosso in su e in giù mediante un'asticina di rame munita di manico di legno. I bastoncini del corpo assoggettato all'esperienza venivano a cadere sulla reticella e agitati con questa nell'acqua, cedevano prontamente il loro calore. Il termometro del

calorimetro era diviso in decimi di grado, ed era stato accuratamente confrontato con un termometro campione: le letture si facevano di mezzo in mezzo minuto mediante un cannocchiale. L'equivalente in acqua del vaso calorimetrico, dell'agitatore e del termometro, era di gr. 2,660.

Nelle esperienze calorimetriche e nei calcoli relativi si seguì il metodo del Regnault, migliorato dal Wüllner <sup>(1)</sup>. A rendere poi minori le correzioni, prima d'ogni esperienza si raffreddava l'acqua del calorimetro al di sotto della temperatura dell'ambiente.

**3. Ioduro d'argento, AgI.** — L'ioduro d'argento su cui si sperimentò fu ottenuto per precipitazione da una soluzione diluita di nitrato d'argento trattata con una soluzione di ioduro potassico.

Quando è fuso, l'ioduro d'argento è un liquido mobile del colore del bromo. Diventa solido a 527° secondo Carnelley e a 540° circa secondo W. Kohlrausch <sup>(2)</sup>: a questa temperatura è trasparente, molto flessibile e di colore ambra oscuro. Col raffreddamento il colore si fa più chiaro e verso 163° è giallo pallido. Fra 160° e 140° l'ioduro d'argento cangia di struttura, e da plastico e amorfo che era, si fa cristallino opaco e prende un colore verde pallido. In questo passaggio la commozione molecolare è tanto grande, che spesso si producono nella massa delle lunghe fessure e si staccano con violenza dei pezzi. La densità dell'ioduro d'argento a 0° è circa 5,6750: successive fusioni non alterano sensibilmente la densità dell'ioduro d'argento, ma pare che lo riducano più fragile.

Dalle esperienze che il Fizeau ha fatte col suo metodo delicatissimo sull'ioduro d'argento risulta che il coefficiente di *contrazione* cubica fra — 10° e 70° è 0,00000417. In un grosso cristallo esagonale la contrazione è massima lungo l'asse principale: invece in direzione perpendicolare a questo asse avviene

(1) *Wiedem. Ann.* X, p. 284, 1880.

(2) *Id.* XVII, p. 647, 1882.

una piccola dilatazione. A  $-60^{\circ}$  l'ioduro d'argento presenterebbe un minimo di densità <sup>(1)</sup>.

Da  $-10^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  il Rodwell adottò il coefficiente trovato dal Fizeau; da  $70^{\circ}$  a  $142^{\circ}$  continua la contrazione che a quest'ultima temperatura si fa più rapida ed è rapidissima fra  $148^{\circ}$  e  $151,3$ . A  $156,5$  la contrazione si riduce insensibile, e a  $163^{\circ}$  comincia l'espansione che poi continua fino al punto di fusione. I risultati ottenuti dal Rodwell sono riassunti nelle tabelle seguenti:

Coefficienti medi di dilatazione cubica

fra	$0^{\circ}$	e	$70^{\circ}$ C.	. . . . .	=	- 0,00000417
»	70	»	142	. . . . .	=	- 0,00001749
»	142	»	148	. . . . .	=	- 0,00016363
»	148	»	151,3	. . . . .	=	- 0,00420000
»	151,3	»	153	. . . . .	=	- 0,00120000
»	153	»	156,5	. . . . .	=	- 0,00030000
»	156,5	»	163	. . . . .	=	0,00000000
»	163	»	527	. . . . .	=	+ 0,00006921

Volume a	$0^{\circ}$ C.	. . . . .	=	1,000000
»	124	. . . . .	=	0,998765
»	133	. . . . .	=	0,998608
»	142	. . . . .	=	0,998450
»	148	. . . . .	=	0,997469
»	151,3	. . . . .	=	0,983609
»	153	. . . . .	=	0,981560
»	156,5	. . . . .	=	0,980510
»	163	. . . . .	=	0,980510
»	200	. . . . .	=	0,982377
»	400	. . . . .	=	0,996219
»	527 (solido)	. . . . .	=	1,005008
»	527 (liquido)	. . . . .	=	1,040908

4. Le nostre esperienze calorimetriche sono compendiate nel quadro che segue. In esso Q rappresenta il numero di calorie svolto dall'unità di peso della sostanza raffreddandosi da T a t;

(1) C. R. (1867), LXIV, p. 314, 771.

$\tau$  è la temperatura iniziale dell'acqua del calorimetro: si è preso il partito di esporre nel quadro questa temperatura e di omettere la correzione per il differente calore specifico dell'acqua alle diverse temperature, essendo ben noto che la legge di variazione di questo calore specifico è ancora molto incerta.

## Ag I

N.º	$t$	T	Q		Differenza	$\tau$
			osservato	calcolato		
1	15,67	67,68	2,994	2,990	+0,004	14,1
2	14,72	75,28	3,489	3,497	—0,008	12,9
3	14,03	110,68	5,713	5,705	+0,008	11,6
4	14,97	138,66	7,430	7,434	—0,004	11,0
5	20,68	163,15	14,90	14,87	+0,03	13,0
6	19,13	162,7	14,90	14,93	—0,03	11,4
7	21,01	264,0	20,66	20,67	—0,01	11,4
8	22,11	259,5	20,38	20,35	+0,03	11,0
9	21,87	259,7	20,35	20,37	—0,02	11,6

Con questi dati abbiamo calcolato il medio calore specifico  $c$  dell'ioduro d'argento fra due temperature qualunque  $t$  e  $T$  inferiori a  $142^\circ$ , il calore specifico  $c_1$  per temperature superiori a  $163^\circ$ , e il calore di trasformazione  $\lambda$  supponendo che il cangiamento di struttura avvenga a  $150^\circ$ . Per calore di trasformazione intendiamo la quantità di calore assorbita od emessa dall'unità di peso del corpo nel cangiamento di struttura, supposto che la temperatura rimanga costante.

$$c = 0,054389 + 0,0000372 (T + t),$$

$$c_1 = 0,0577,$$

$$\lambda = 6,25.$$

Nel quadro precedente sono indicate le differenze fra i valori calcolati e gli osservati.

Come si vede, il calore specifico  $c$  dell'ioduro d'argento va crescendo abbastanza rapidamente al crescere della temperatura quantunque il volume diminuisca. Avvenuto il cangiamento di struttura, il calore specifico  $c_1$  ha un valore più piccolo di quello che, a temperature corrispondenti, si dedurrebbe dalla forma

rappresentante *c*. Il cangiamento di struttura, che avviene fra  $142^{\circ}$  e  $163^{\circ}$ , è accompagnato da una notevole contrazione e da un grande assorbimento di calore. Questo calore di trasformazione, impiegato unicamente a fare il lavoro molecolare relativo al cangiamento di struttura, è tanto, che basterebbe a riscaldare il corpo di oltre  $90^{\circ}$ .

5. Altri fenomeni accompagnano la modificazione di struttura. Uno di noi, insieme al Dott. G. Faè, aveva già avviata e portata molto innanzi una serie d'esperienze sulla conducibilità elettrica dell'ioduro d'argento, quando nel dicembre dello scorso anno comparve negli *Annali di Wiedemann* un lavoro di W. Kohlrausch sopra lo stesso argomento (1). Siccome i risultati a cui eravamo giunti concordano pienamente con quelli più completi del Kohlrausch, crediamo inutile di riferire le nostre esperienze. Ci limitiamo a riassumere brevemente questi risultati.

Partendo da  $700^{\circ}$  e venendo a temperature più basse, la resistenza elettrica dell'ioduro d'argento va continuamente crescendo senza accennare ad alcun salto dovuto alla fusione; ma quando la struttura del corpo da amorfa diventa cristallina, la resistenza si fa grandissima e continua poi a crescere con grande rapidità quando la temperatura diminuisce. La curva che rappresenta la resistenza di questo corpo in funzione della temperatura fa dunque un gomito intorno a  $150^{\circ}$ . Per il cloruro ed il bromuro d'argento, questo gomito si presenta invece al punto di fusione.

Ecco i valori trovati dal Kohlrausch per la resistenza specifica dell'ioduro d'argento, presa eguale ad *uno* quella del mercurio.

(1) *Das electrische Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber.*  
— *Wied. Ann.* XVII, p. 642.

Temperatura	$r \cdot 10^{-3}$	Temperatura	$r \cdot 10^{-3}$
700°	4,2	150,7	30
650	4,5	149,1	50
600	4,7	147,1	100
550	4,9	145,9	150
500	5,0	145,2	200
450	5,12	143	500
400	5,4	140,6	1000
350	5,8	139,4	2000
300	6,25	138,7	5000
250	6,8	138	10000
200	8,1	134	20000
160	8,75	131	50000
156	10	124	100000
153,6	15	114	200000
152	20	107	500000
		86	1000000

La soluzione d'acido solforico di massima conducibilità ha la resistenza  $r \cdot 10^{-3} = 14,5$ ; l'ioduro d'argento allo stato amorfo conduce dunque meglio di questa e di altre soluzioni elettrolitiche alla temperatura ordinaria. Anche l'ioduro d'argento conduce *elettroliticamente* a qualsiasi temperatura. Di ciò si sono accertati il Braun ed il Kohlrausch. Noi possiamo anzi aggiungere che operando con elettrodi d'argento a temperatura un po' alta, per es. a 100°, ed usando soltanto sei coppie Leclanché, la decomposizione elettrolitica dell'ioduro d'argento è assai manifesta. Intorno al catodo si formano dei depositi filamentosi d'argento, i quali si protendono verso l'anodo, facendo così diminuire molto sensibilmente la resistenza dell'ioduro d'argento assoggettato all'esperienza.

6.  $PbI_2$ ,  $PbI_2$ ,  $AgI$ . — L'ioduro di piombo,  $PbI_2$ , presenta anch'esso qualche singolarità nella dilatazione. Fra 0° e 205° il coefficiente medio di dilatazione cubica è 0,00007614; da 205° a 253° è 0,00008317; poi fra 253° e 265° ha luogo una grande espansione corrispondente a un coefficiente 0,0006378, e infine la dilatazione continua rapida con un coefficiente 0,000180. A 333° avviene la fusione e nel passaggio dallo stato solido al liquido si ha una espansione eguale a circa  $\frac{3}{100}$  del volume a zero. Il calore specifico del  $PbI_2$  è, secondo Regnault, 0,04267.



Il corpo  $PbI_2.Agl$  contiene circa 66,21 p. % di ioduro di piombo e 33,79 di ioduro d'argento, ossia circa 29,7 p. % di piombo, 15,6 d'argento e 54,7 di iodio. Col riscaldamento, fino a  $118^\circ$  si ha espansione; da  $118^\circ$  a  $124^\circ$  non osservasi alcuna variazione di volume; a quest'ultima temperatura comincia la contrazione che dura fino a  $139^\circ$ . Poi fino a  $144^\circ$  non si ha sensibile variazione di volume, e infine subentra di nuovo una dilatazione ch'è maggiore di quella fra  $0^\circ$  e  $118^\circ$  e va rapidamente crescendo colla temperatura. La fusione ha luogo a  $350^\circ$ , cioè a temperatura notevolmente più bassa di quella a cui fondono l'ioduro d'argento e l'ioduro di piombo. Il peso specifico è 5,923.

Ecco i risultati delle esperienze del Rodwel.

Fra	$0^\circ$	e	$118^\circ$ C.		= + 0,0000306
»	124	»	128		= - 0,0003240
»	128	»	130		= - 0,0012990
»	130	»	131		= - 0,0017330
»	131	»	133		= - 0,0039000
»	133	»	139		= - 0,0004329
»	144	»	150		= + 0,0001150
»	150	»	350		= + 0,000144

Volume a	$0^\circ$ C.		= 1,000000
»	118		= 1,003610
»	124		= 1,003610
»	128		= 1,002314
»	130		= 0,999716
»	131		= 0,994517
»	133		= 0,986717
»	139		= 0,984120
»	144		= 0,984120
»	150		= 0,984810
»	300		= 1,006500
»	350 (solido)		= 1,013790
»	350 (liquido)		= 1,024370

La tabella seguente riassume i risultati delle nostre esperienze calorimetriche.

$PbI_2 \cdot AgI$ 

N. <sup>o</sup>	t	T	Q		Differenza	$\tau$
			osservato	calcolato		
10	12,65	65,82	2,566	2,558	+0,008	11,7
11	10,75	62,56	2,484	2,491	—0,007	9,9
12	11,93	113,0	4,909	4,904	—0,005	10,2
13	13,45	112,9	4,815	4,823	—0,008	11,8
14	13,75	171,1	10,531	10,529	+0,002	10,2
15	15,66	171,4	10,455	10,456	—0,001	12,2
16	15,09	242,4	14,52	14,51	+0,01	10,5
17	13,90	242,0	14,52	14,54	—0,02	9,3

$$c = 0,047458 + 0,00000839 (T + t),$$

$$c_1 = 0,0567,$$

$$\lambda = 2,556.$$

È degno di nota, che questo corpo possiede eguale densità a tre differenti temperature, per esempio a 0°, a 130, e a 150° circa. La contrazione rapida, che nell'ioduro d'argento comincia solo a 142°, nel  $PbI_2 \cdot AgI$  comincia a 124° e finisce a 139°. Questa contrazione poi è maggiore di quella dell'ioduro d'argento, sebbene nel  $PbI_2 \cdot AgI$  l'ioduro d'argento entri solo per un terzo circa del peso.

Invece il calore di trasformazione è assai minore per il  $PbI_2 \cdot AgI$ , che per l'ioduro d'argento. Moltiplicando il calore di trasformazione dell'ioduro d'argento per il peso dello stesso ioduro contenuto nell'unità di peso di  $PbI_2 \cdot AgI$ , si ottiene 2,11 in luogo di 2,56, che è il valore di  $\lambda$  dedotto dall'esperienza. La differenza di questi due numeri non è molto grande, ma si vede che nel cangiamento di struttura [del  $PbI_2 \cdot AgI$ ] viene assorbita una quantità di calore più grande di quella che compete all'ioduro d'argento in quello contenuto. Se per il  $PbI_2 \cdot AgI$  si calcola il calore specifico medio fra 0° e 100°, partendo dai calori specifici e dalle proporzioni del  $PbI_2$  e del  $AgI$ , si trova 0,0478: la formola empirica desunta dall'esperienze dà 0,0483. Ma se si tenta di ricavare i valori della dilatazione termica del  $PbI_2 \cdot AgI$  basandosi sulla dilatazione e sulle proporzioni dei due ioduri che lo compongono, si arriva a valori affatto diversi da quelli osservati.

Il valore di  $c$ , è maggiore del valore di  $c$  desunto dalla formula, estesa oltre i limiti di temperatura entro i quali fu calcolata.

Il Rodwell unì l'ioduro di piombo all'ioduro d'argento anche in altre proporzioni, ma in generale i corpi ottenuti erano troppo fragili per poterli assoggettare ad esperienze.

7.  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 3\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 4\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 12\text{AgI}$ . — L'ioduro di rame, che servì a preparare gli altri corpi, fu ottenuto col metodo di Souberain, versando una soluzione di ioduro potassico in una soluzione di solfato ferroso e di solfato di rame. L'ioduro di rame fu poi lavato con acido solforico diluito e con acqua, quindi fu essiccato a  $200^\circ$ . Esso fonde a  $601^\circ$  ed ha la densità 5,6936. Riscaldato all'aria a temperatura superiore a  $230^\circ$  lascia sfuggire lentamente l'iodio e si converte in ossido. La sua dilatazione è regolare, almeno fino a  $300^\circ$ ; il coefficiente medio è 0,00007317. Il suo calore specifico medio fra  $13^\circ$  e  $65^\circ$  è 0,0684, e fra  $13^\circ$  e  $148^\circ$  è 0,0686. Il calore specifico cresce dunque molto lentamente. Tuttavia diamo questi numeri con qualche riserva, perchè il corpo sul quale abbiamo sperimentato era coperto da uno straterello d'ossido.

Fondendo insieme, in opportune proporzioni, dell'ioduro di rame e dell'ioduro d'argento, si prepararono i seguenti corpi:

$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 3\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 4\text{AgI}$ ;  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 12\text{AgI}$ .

Alcuni dati relativi a queste sostanze sono riuniti nel seguente prospetto.

	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 3\text{AgI}$	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 4\text{AgI}$	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 12\text{AgI}$
Per cento di $\text{Cu}_2\text{I}_2$	61,78	44,69	35,01	28,78	11,87
» $\text{AgI}$	38,22	55,31	64,99	71,22	88,13
» $\text{Cu}$	20,55	14,86	11,66	9,58	3,95
» $\text{Ag}$	17,54	25,39	29,83	32,70	40,48
» $\text{I}$	61,91	59,74	58,51	57,72	55,57
Punto di fusione.	$514^\circ$	$496^\circ$	$494^\circ$	$493^\circ$	$513^\circ$
Peso specifico	5,7302	5,7225	5,7160	5,7064	5,6950

Qui sotto riassumiamo alcune indicazioni relative ai singoli corpi e i risultati delle misure eseguite sopra ciascuno di essi.

a).  $Cu_2I_2 \cdot AgI$ . — È di color bruno, ma ridotto in polvere è d'un bel color giallo. In istrati sottili è trasparente e giallo. Ha frattura resinosa. Non è alterato dalla luce.

Coefficienti medi di dilatazione cubica

da	0°	a	223° C.	0,00004998
»	223	»	256	0,00001999
»	256	»	284	0,00000000
»	284	»	309	0,00003999
»	309	»	319	0,00000000
»	319	in su		0,00016665

Volume a	0° C.	= 1,000000
»	100	= 1,004998
»	200	= 1,009996
»	223	= 1,011145
»	256	= 1,011804
»	284	= 1,011804
»	309	= 1,010805
»	319	= 1,010805
»	400	= 1,024303
»	500	= 1,040968
»	punto di fusione (514°) solido.	= 1,043301
»	» (514°) liquido	= 1,103307

$Cu_2I_2 \cdot AgI$

N.°	t	T	Q		Differenza	τ
			osservato	calcolato		
18	11,66	63,59	3,378	3,378	0,00	10,4
19	15,05	231,1	15,05	15,02	+0,03	9,2
20	15,46	229,2	14,81	14,85	-0,04	9,7
21	20,19	333,0	31,29	31,28	+0,01	8,1
22	22,26	332,7	31,11	31,12	-0,01	10,3

$$c = 0,063099 + 0,0000260 (T + t),$$

$$\lambda = 8,67.$$

b).  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$ . — Presenta gli stessi caratteri del  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$ ; solo è più fragile.

Coefficienti medi di dilatazione cubica

da	0°	a	221° C.	. . . . .	0,00003750
»	221	»	233	. . . . .	0,00000000
»	233	»	298	. . . . .	— 0,00010587
»	298	in su		. . . . .	+ 0,00009474
Volume a	0° C.			. . . . .	= 1,000000
»	221			. . . . .	= 1,008287
»	233			. . . . .	= 1,008287
»	298			. . . . .	= 1,001406
»	300			. . . . .	= 1,001595
»	400			. . . . .	= 1,011069
»	punto di fusione (496°)	solido		. . . . .	= 1,020164
»	»	(496°)	liquido.	. . . . .	= 1,062958

$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$

N.°	t	T	Q		Differenza	r
			osservato	calcolato		
23	11,70	63,86	3,299	3,300	—0,001	10,6
24	13,10	64,06	3,227	3,226	+0,001	12,0
25	13,36	209,4	13,23	13,26	—0,03	8,7
26	15,12	209,3	13,17	13,14	+0,03	10,5
27	20,85	305,7	27,99	28,01	—0,02	11,3
28	18,24	306,9	28,29	28,27	+0,02	8,5

$$c = 0,061035 + 0,0000295 (T + t),$$

$$\lambda = 7,88.$$

c).  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 3\text{AgI}$ . — Differisce nei caratteri dai corpi precedenti solo perchè è più fragile.

## Coefficienti medi di dilatazione cubica

da	0°	a	177° C.	. . . . .	0,00002307
»	177	»	194	. . . . .	0,00001285
»	194	»	214	. . . . .	0,00000000
»	214	»	280	. . . . .	— 0,00017424
»	280 in su			. . . . .	+ 0,00009474

Volume a	0° C.	. . . . .	= 1,000000
»	177	. . . . .	= 1,004083
»	194	. . . . .	= 1,004301
»	214	. . . . .	= 1,004301
»	280	. . . . .	= 0,992902
»	300	. . . . .	= 0,994796
»	400	. . . . .	= 1,004270
»	punto di fusione (494°) solido	. . . . .	= 1,013225
»	»	(494°) liquido.	= 1,081637

 $Cu_2I_2 \cdot 3AgI$ 

N.°	t	T	Q		Differenza	r
			osservato	calcolato		
29	14,48	60,59	2,846	2,846	0,000	13,7
30	13,85	179,12	10,781	10,747	+0,034	10,4
31	11,88	179,63	10,867	10,901	—0,034	8,4
32	17,00	290,0	26,27	26,27	0,000	8,7
33	19,31	289,9	26,13	26,13	0,000	11,2
34	20,28	338,3	29,59	29,58	+0,01	10,9
35	19,30	343,2	29,99	30,00	—0,01	9,8

$$c = 0,059624 + 0,00000280 (T + t),$$

$$c_1 = 0,0726,$$

$$\lambda = 7,74 \text{ (a } 240^\circ).$$

d)  $Cu_2I_2 \cdot 4AgI$ . — Somiglia al precedente, ma è ancora più fragile, e la frattura è leggermente cristallina.

## Coefficienti medi di dilatazione cubica

da 0°	a 159° C.	. . . . .	0,00001999
» 159	» 180	. . . . .	0,00001056
» 180	» 199	. . . . .	0,00000000
» 199	» 213	. . . . .	— 0,0000720
» 213	» 234	. . . . .	— 0,0003798
» 234	» 282	. . . . .	— 0,0000720
» 282 in su		. . . . .	+ 0,0002050

Volume a 0° C.	. . . . .	= 1,000000
» 159	. . . . .	= 1,003180
» 180	. . . . .	= 1,003296
» 199	. . . . .	= 1,003296
» 213	. . . . .	= 1,002288
» 234	. . . . .	= 1,994313
» 282	. . . . .	= 1,990857
» 300	. . . . .	= 1,994547
» 400	. . . . .	= 1,015047
» punto di fusione (493°) solido .		= 1,034112
» » (350°) liquido.		= 1,065601

 $Cu_2I_2 \cdot 4AgI$ 

N.°	t	T	Q		Differenza	τ
			osservato	calcolato		
36	15,47	98,94	5,129	5,110	+0,019	13,8
37	15,61	102,29	5,298	5,319	—0,021	13,9
38	16,83	173,72	10,093	10,094	—0,001	13,6
39	15,91	168,25	9,764	9,761	+0,003	12,8
40	17,67	293,5	26,62	26,57	+0,05	9,0
41	20,07	295,5	26,52	26,57	—0,05	11,6
42	20,91	339,9	29,58	29,64	—0,06	11,4
43	21,61	337,6	29,49	29,44	+0,05	12,2

$$c = 0,056526 + 0,0000410 (T + t),$$

$$c_1 = 0,0702,$$

$$\lambda = 7,95 \text{ (a } 230^\circ \text{)}.$$

e)  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ . — Quando è in pezzi ha color giallo-verde; in strati sottili è giallo e trasparente; in polvere è di un giallo

meno brillante di quello dei corpi precedenti. Ha frattura cristallina. È meno fragile dell'ioduro d'argento.

Coefficienti medi di dilatazione cubica

da	0°	a	124° C.	. . . . .	0,00000636
»	124	»	153	. . . . .	0,00000000
»	153	»	168	. . . . .	— 0,0000831
»	168	»	225	. . . . .	— 0,0002890
»	225	in su		. . . . .	+ 0,0000667

Volume a	0° C.	. . . . .	= 1,000000
»	124	. . . . .	= 1,000788
»	153	. . . . .	= 1,000788
»	168	. . . . .	= 0,998985
»	225	. . . . .	= 0,982512
»	300	. . . . .	= 0,987511
»	400	. . . . .	= 0,994177
»	500	. . . . .	= 1,000843
»	502 (solido)	. . . . .	= 1,000976
»	502 (liquido)	. . . . .	= 1,042612

$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 12\text{AgI}$

N.°	t	T	Q		Differenza	τ
			osservato	calcolato		
44	15,13	88,51	4,321	4,316	+0,005	12,7
45	16,69	88,81	4,238	4,242	—0,004	14,3
46	23,67	233,2	20,53	20,58	—0,05	12,2
47	24,00	234,3	20,67	20,62	+0,05	12,5
48	26,27	338,4	26,56	26,52	+0,04	11,5
49	24,81	327,9	25,97	26,00	—0,03	10,4

$c = 0,05882$  (medio da 16° a 89°),

$c_1 = 0,0580$ ,

$\lambda = 7,55$  (a 190°).



Abbiamo determinato soltanto il calore specifico medio di questo corpo fra 16° e 89°, perchè nelle avvertenze con cui il Rodwell ci aveva accompagnati i corpi, veniva erroneamente indicata la temperatura di 95° come quella a cui incomincia la trasformazione del corpo, mentre invece risulta dalla pubblicazione posteriore del Rodwell che questa temperatura è di 124°.

8. Non sarà forse inutile aggiungere alcune considerazioni sui risultati precedenti. La prima tabella del § 7 mostra che, sebbene le proporzioni del  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  e dell' $\text{AgI}$  sieno molto differenti, la quantità complessiva di iodio varia solo entro limiti ristretti, cioè fra 55,57 e 61,91. La medesima tabella mostra che la temperatura di fusione varia pochissimo da un corpo all'altro ed è sempre inferiore a quella del  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  e dell' $\text{AgI}$ . Del pari varia pochissimo il peso specifico, e in ogni caso supera quello dei due ioduri componenti. Coi pesi specifici del  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  e dell' $\text{AgI}$  si può calcolare per i singoli corpi  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$ , ec. la contrazione  $\frac{a-b}{a}$ , dove  $a$  è il volume che competerebbe al corpo se non avvenisse alcuna diminuzione di volume, e  $b$  è il volume effettivo del corpo. Questa contrazione, per i corpi da noi considerati, va diminuendo al crescere del per cento di  $\text{AgI}$ . Infatti si trova

	$\frac{a-b}{a}$
$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$ . . . . .	0,0076.
$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 2\text{AgI}$ . . . . .	0,0068
$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 3\text{AgI}$ . . . . .	0,0060
$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 4\text{AgI}$ . . . . .	0,0046
$\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot 12\text{AgI}$ . . . . .	0,0031.

Seguendo la dottrina di molti chimici, pare dunque che l'unione fra l'ioduro di rame e quello d'argento sia più intima nel  $\text{Cu}_2\text{I}_2 \cdot \text{AgI}$ , che in ciascuno degli altri corpi.

La struttura è essenzialmente cristallina nel  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ , e nell' $\text{AgI}$ . Invece nei corpi che risultano dall'unione di questi due ioduri, la struttura comincia ad essere cristallina solo quando la proporzione di  $\text{AgI}$  è maggiore del 65 p. %.

Alcuni di questi corpi presentano eguale densità a tre differenti temperature: altri solamente a due.

Se consideriamo i corpi a temperature inferiori a quelle in cui comincia il cambiamento di struttura, troviamo che la loro dilatazione termica va diminuendo al crescere del per cento di  $AgI$ . Questa dilatazione si conserva però sempre maggiore di quella che competerebbe ai corpi stessi, se fossero una semplice mistura di  $Cu_2I_2$  e di  $AgI$ .

Infatti, tenendo conto della variazione di volume che spetterebbe separatamente all'ioduro di rame e a quello d'argento che entrano nella composizione dei singoli corpi, si trovano i valori registrati nella seconda colonna del quadro seguente: nella terza sono riferiti i valori osservati.

	Coefficiente di dilatazione		
	calcolato	osservato	
$Cu_2I_2 \cdot AgI$	0,000 044	0,000 050	
$Cu_2I_2 \cdot 2AgI$	0,000 030	0,000 037	0,000 035
$Cu_2I_2 \cdot 3AgI$	0,000 023	0,000 023	0,000 026
$Cu_2I_2 \cdot 4AgI$	0,000 018	0,000 020	0,000 021
$Cu_2I_2 \cdot 12AgI$	0,000 0050	0,000 0064	0,000 0062

Se invece si calcolano i coefficienti di dilatazione, partendo da quello osservato per il  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  e dal coefficiente di contrazione dell' $AgI$ , si trovano i numeri della quarta colonna del quadro, i quali sono abbastanza prossimi ai valori osservati. Ciò indurrebbe a considerare il corpo  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  come un vero composto chimico, e gli altri come miscele di  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  e di  $AgI$ . Ma se passiamo ai coefficienti di dilatazione a temperature superiori a quelle a cui avviene la modificazione di struttura, non è più possibile scorgere alcuna regolarità. Fuorchè per il corpo  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ , questi coefficienti sono maggiori di quelli dell'ioduro d'argento e dell'ioduro di rame, come apparisce dai numeri seguenti.

## Coefficienti medi di dilatazione cubica

$Cu_2I_2$ . . . . .	0,000073
$AgI$ . . . . .	0,000069
$Cu_2I_2 \cdot AgI$ . . . . .	0,000167
$Cu_2I_2 \cdot 2AgI$ . . . . .	0,000095
$Cu_2I_2 \cdot 3AgI$ . . . . .	0,000095
$Cu_2I_2 \cdot 4AgI$ . . . . .	0,000205
$Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ . . . . .	0,000067.

La contrazione che accompagna il cangiamento di struttura aumenta col per cento di  $AgI$ : tuttavia pare che per il  $Cu_2I_2 \cdot 4AgI$  la contrazione sia maggiore che per il  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ . Per questi due corpi poi essa è più grande che per l'ioduro d'argento. Ma non è facile determinare il vero valore di questa contrazione, perchè vi è grande differenza fra i due coefficienti di dilatazione di un medesimo corpo prima e dopo del cangiamento di struttura, e questo cangiamento si compie soltanto in un intervallo di temperatura che qualche volta raggiunge un centinaio di gradi.

Passando dal  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  al  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ , la temperatura a cui comincia la trasformazione del corpo va sempre diminuendo da  $256^\circ$ , a  $124^\circ$ , e l'intervallo di temperatura nel quale si compie la trasformazione va invece aumentando da  $60^\circ$  a  $100^\circ$  circa.

Il calore specifico per temperature inferiori a quella in cui comincia il cangiamento di struttura, diminuisce al crescere del per cento di  $AgI$ , e in ogni caso cresce al crescere della temperatura. Pare che il coefficiente di  $(T + t)$  nelle formole che danno  $c$  cresca col per cento di  $AgI$  e possa essere anche maggiore di quello che compete all'ioduro d'argento. Farebbe veramente eccezione il coefficiente 0,000028 corrispondente al corpo  $Cu_2I_2 \cdot 3AgI$  perchè è alquanto minore di 0,0000295, che vale per il  $Cu_2I_2 \cdot 2AgI$ : ma probabilmente ciò è dovuto alla incertezza delle sperienze, in particolare dei n. 30 e 31.

I valori di  $c$ , crescono col per cento di  $Cu_2I_2$ : questi valori sono più piccoli di quelli che si dedurrebbero dalle formole rappresentanti  $c$ , estese oltre i limiti di temperatura entro i quali furono calcolate. La differenza fra il valore di  $c$ , e quello di  $c$  calcolato a questo modo, va però diminuendo al diminuire del per cento di  $AgI$ , ed è quindi probabile che  $c$ , e  $c$  sieno presso

che eguali fra loro per i corpi  $Cu_2I_2 \cdot 2AgI$  e  $Cu_2I_2 \cdot AgI$ , per i quali  $c$ , non potè essere determinato direttamente. Avvertiamo ciò, perchè abbiamo fatto questa ipotesi nel calcolo dei valori di  $\lambda$  relativi ai due corpi ora indicati.

Il calore di trasformazione  $\lambda$  supera in ogni caso quello dell'ioduro d'argento. Questo risultato induce a credere, che, fra i corpi qui considerati, almeno uno sia un vero ioduro doppio di rame e d'argento. Partendo dai valori di  $\lambda$  relativi al  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  ed all' $AgI$ , e calcolando i valori di  $\lambda$  per gli altri corpi supposti miscele di  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  e di  $AgI$ , si trovano i numeri che qui riportiamo:

	$\lambda$	
	calcolato	osservato
$Cu_2I_2 \cdot 2AgI$ . . . . .	7,99	7,88
$Cu_2I_2 \cdot 3AgI$ . . . . .	7,62	7,74
$Cu_2I_2 \cdot 4AgI$ . . . . .	7,38	7,95
$Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ . . . . .	6,72	7,55

L'accordo fra i valori osservati e i calcolati non è sempre soddisfacente; ma tenuto conto degli errori di osservazione, della mancanza de' valori di  $c$ , per i corpi  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  e  $Cu_2I_2 \cdot 2AgI$ , e dell'incertezza della temperatura assunta per desumere  $\lambda$  dalle misure calorimetriche, non è forse improbabile che almeno i corpi  $Cu_2I_2 \cdot 2AgI$  e  $Cu_2I_2 \cdot 3AgI$  si possano considerare quali miscele di  $Cu_2I_2 \cdot AgI$  e di  $AgI$ . L'incertezza nei valori di  $\lambda$  è poi maggiore nel caso del  $Cu_2I_2 \cdot 4AgI$  e del  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$ , per ciò che l'intervallo di temperatura, nel quale si compie la trasformazione, è per essi di circa  $100^\circ$ , che il valore di  $c$ , è sensibilmente diverso da quello di  $c$ , e che infine per il  $Cu_2I_2 \cdot 12AgI$  non fu determinata la formola rappresentante  $c$ .

Le esperienze calorimetriche furono da noi eseguite nell'Istituto di fisica della R. Università di Padova, diretto dal Comm. Prof. Francesco Rossetti: a lui, che ci offerse ogni agevolezza per compiere il nostro lavoro, e al sig. Rodwell, il quale ci ha fornito i corpi su cui egli stesso avea sperimentato, rendiamo grazie vivissime.

