

6. Leonello PAOLONI. — Sulle soluzioni dei metalli alcalini in ammoniaca liquida. - Nota VI. Interpretazione teorica. (*)

Riassunto. — Il processo di dissoluzione è stato discusso in generale considerandolo una reazione tra solvente e soluto (solvatazione) il cui stato di equilibrio, dipendente dalla temperatura e dalla concentrazione, ha come limite la saturazione.

Da questo punto di vista le soluzioni dei metalli alcalini in ammoniaca sono state interpretate come risultanti dalla interazione di due equilibri, quello di ionizzazione del solvente e quello di dissociazione della molecola biatomica del metallo. La coordinazione di tre ioni NH_2^- da parte dell'atomo metallico dà origine ad una configurazione paramagnetica chiamata *monomero*, per es. $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$. La coordinazione di sei molecole di solvente da parte della molecola biatomica del metallo dà origine ad una configurazione diamagnetica chiamata *solvato*, per es. $(\text{NH}_3)_3\text{Na-Na}(\text{NH}_3)_3$.

La coesistenza di queste « specie » in un sistema ciclico di equilibri concatenati, illustrato nella fig. 2, e la loro dipendenza dalla temperatura e dal rapporto $n = (\text{Metallo}/\text{Ammoniaca})$, permettono di spiegare coerentemente: l'aumento del volume specifico; la comparsa della lacuna di miscibilità; la solubilità dei diversi metalli e la rispettiva dipendenza dalla temperatura; il comportamento peculiare del litio; la decomposizione spontanea delle soluzioni.

Gli aspetti energetici della struttura delle configurazioni proposte verranno considerati nella nota successiva.

Summary. — The solution process in general is discussed in terms of a reaction between solvent and solute (solvation) whose equilibrium, depending on temperature and concentration, has saturation as its limit.

From this point of view the alkali metals in ammonia solution were interpreted as resultant from the interaction of two equilibria, the solvent ionisation and the dissociation of the diatomic metal molecule. The coordination of three ions NH_2^- by the metal atom results in a paramagnetic configuration called *monomer*, i.e. $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$. The coordination of six solvent molecules by the diatomic metal molecule results in a diamagnetic configuration called *solvate*, i.e. $(\text{NH}_3)_3\text{Na-Na}(\text{NH}_3)_3$.

The coexistence of these « species » in a cyclic system of connected equilibria, illustrated in fig. 2, dependent on the temperature and the

(*) Nota I, Gazz. chim. ital., 90: 1682 (1960); Note II a V, Gazz. chim. ital. 91: p. 121, 412, 518, 529 (1961).

ratio $n = (\text{Metal}/\text{Ammonia})$ allow a reasonable interpretation of the increase in specific volume, the appearance of phase separation below a critical temperature, the solubility of the various metals and their respective dependence on the temperature, the particular behaviour of lithium, the spontaneous decomposition of the solutions.

The energy relationships of the structure of the proposed configurations are discussed in the next note.

PREMESSA SUL CONCETTO DI SOLUZIONE.

Lo studio delle proprietà delle soluzioni in liquidi fortemente polari, quali l'acqua e l'ammoniaca, viene fatto generalmente sotto limitazioni che è opportuno rilevare.

Il naturale interesse ad inquadrare i risultati sperimentali entro una teoria ha infatti dato uno sviluppo preminente alla indagine sulle soluzioni diluite. La considerazione delle interazioni tra solvente e soluto sulla base di un modello elettrostatico ha incontrato un notevole successo nel descrivere le soluzioni contenenti ioni come un dielettrico continuo. Così la concentrazione, la costante dielettrica, la conducibilità e la viscosità hanno potuto essere messe in relazione tra loro e venir previste dalla teoria con una precisione paragonabile a quella delle misure più accurate, con la sola condizione che la concentrazione rimanga al di sotto di un certo valore. La ragione di ciò è stata chiaramente riconosciuta nel fatto che i postulati teorici cessano di essere verificati quando la distanza interionica media scende al di sotto di un certo limite ⁽¹⁾.

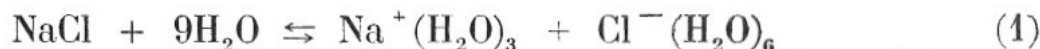
Minor successo hanno avuto le teorie che si prefiggevano, per esempio, il calcolo dell'energia di solvatazione. Le cause di ciò sono state discusse sotto punti di vista alquanto diversi, da vari autori ⁽²⁾. In tutti i casi è stata sottolineata la insufficienza del punto di vista elettrostatico nel valutare le azioni intermolecolari che perturbano i livelli energetici del soluto. Qualunque calcolo delle grandezze da cui dipendono i fatti spettroscopici, le azioni chimiche e tutte le proprietà macroscopiche, non può prescindere da una applicazione coerente ed adeguata dei risultati generali della meccanica quantistica.

Tuttavia anche lo studio quantomeccanico del soluto si lascia sfuggire un aspetto fondamentale per la adeguata comprensione delle proprietà delle soluzioni, poichè finisce per ignorare che le perturbazioni subite dalle molecole del solvente sono anche esse un fattore determinante nel comportamento dell'intero sistema. Tale fattore diviene assai

importante nel caso delle soluzioni concentrate e deve essere considerato se, per esempio, si vuole dare una risposta strutturale al quesito: *perchè una soluzione diviene satura?*

La dissoluzione di una sostanza in un liquido polare comporta in generale la solvatazione delle specie che il soluto manda in soluzione. Tale solvatazione consiste in un legame direzionale tra un certo numero di molecole o di ioni del solvente con gli ioni o le molecole del soluto, con una configurazione istantanea che è in media stabile rispetto all'agitazione termica. Questo fenomeno, comunemente considerato sotto il profilo di una coordinazione, introduce nella struttura del liquido degli elementi di ordine che divengono via via più importanti man mano che la concentrazione cresce. Si tratta in realtà di una vera e propria reazione tra solvente e soluto, che raggiunge, con la saturazione, uno stato di equilibrio ben definito per una certa temperatura. E. SCROCCO e O. SALVETTI ⁽²⁾ hanno mostrato come il calore di idratazione di uno ione sia essenzialmente dipendente dalle molecole di acqua ad esso immediatamente adiacenti; le apparenti anomalie osservate in alcuni casi sono infatti spiegabili con la natura non puramente elettrostatica del legame di coordinazione. Questa circostanza suggerisce quindi che per ogni processo di dissoluzione debba effettivamente esistere uno schema di equilibrio nel quale la struttura dei singoli componenti solvatati si trova in precisi rapporti stechiometrici col solvente, anche se questi non sono attualmente precisabili per le insufficienti informazioni sperimentali (*).

Un esempio può aiutare a precisare il senso del nostro discorso. E' stato da noi recentemente suggerito ⁽⁴⁾ che la solvatazione dello ione Na^+ consista nella coordinazione di tre molecole di acqua. Se si fa l'ipotesi che lo ione Cl^- richieda, a temperatura ambiente, sei molecole di acqua per la sua idratazione, si può scrivere come conseguenza il seguente equilibrio di dissoluzione:



La richiesta di 9 molecole di acqua per solvatare gli ioni di una molecola di cloruro sodico corrisponde alla saturazione teorica di 36,1 g di sale in 100 cm³ di acqua, contro un valore sperimentale di 33,7 g, a 0°C. Un calcolo analogo per il cloruro potassico, in corrispondenza alla struttura $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, fornisce come limite teorico di saturazione 34,5 g,

(*) Risultati molto interessanti sulla solvatazione dei cationi alcalini, che si inquadrano in questo ordine di idee e mettono in luce la insufficienza del punto di vista elettrostatico, sono stati ottenuti recentemente da E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN e G. KOHNSTAM. [Vedi ⁽³⁾].

contro il valore sperimentale 34,7 g. La diminuzione della solvatazione ionica al crescere della temperatura ed all'aumentare del raggio ionico può facilmente rendere conto dell'andamento dell'equilibrio di saturazione nella serie dei cloruri dei metalli alcalini, salvo il caso del litio la cui anomalia è ben conosciuta ⁽⁵⁾. Senza entrare in dettagli che faranno oggetto di altra pubblicazione, gli esempi citati servono ad illustrare il concetto di soluzione che è stato alla base dello studio attuale.

E' opportuno ancora precisare il senso che si è inteso dare, qui e nel seguito, alle configurazioni dei solvati che *per comodità di espressione saranno rappresentate graficamente come una entità chimica definita*. Con essa si vuole significare che il soluto è circondato da ioni o da molecole del solvente, che hanno per la maggior parte del tempo la configurazione descritta. Ciò non implica necessariamente che tale configurazione del solvente si muova di conserva con il soluto, ma anche, eventualmente, che lo spostamento del soluto è seguito da una riorganizzazione del solvente intorno ad esso, in modo tale che il soluto *vede* in media il solvente che lo circonda in una configurazione invariata. Dipenderà pertanto dalla energia ΔE messa in gioco nei legami di coordinazione il verificarsi o meno del trasporto del solvente coordinato al soluto (*). Quando sia $\Delta E > kT$ la diffusione del soluto avverrà con trasporto di solvente e si potrà anche arrivare alla formazione di solvati solidi quando $\Delta E \gg kT$ (solvente di cristallizzazione). Se è $\Delta E = kT$, le fluttuazioni locali della energia cinetica del solvente e del soluto determineranno il destino di una configurazione e la diffusione senza trasporto acquisterà un peso significativo. Quando infine sia $\Delta E < kT$, la distruzione dei legami di solvatazione conseguente all'agitazione termica provoca cambiamenti nella struttura della configurazione del solvato che possono o ridurre il numero di coordinazione, stabilendo un nuovo legame di energia $\Delta E'$ per il quale è ancora $\Delta E' > kT$ (aumento della solubilità con la temperatura), oppure annullare la solvatazione provocando la separazione di soluto (diminuzione della solubilità al crescere della temperatura).

EQUILIBRIO DI SOLUZIONE DEI METALLI ALCALINI IN AMMONIACA.

In una precedente comunicazione ⁽⁴⁾ è stato mostrato che la quasi equivalenza tra ione sodio e ione guanidinio negli equilibri di membra-

(*) L'energia ΔE non è in generale da identificare con la energia totale di solvatazione, ma solo con l'aliquota di essa pertinente alle molecole di solvente direttamente coordinate dallo ione (primo strato della solvatazione). Vedere ad es. A. M. AZZAM ⁽⁶⁾.

na dei processi bioelettrici può venir spiegata se si fa l'ipotesi che lo ione Na^+ coordini tre molecole di acqua, formando una struttura piana mediante la ibridazione trigonale dei suoi orbitali $3s$ e $3p$. In questo modo lo ione sodio idratato, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, e lo ione guanidinio, $\text{C}^+(\text{NH}_2)_3$, vengono ad assumere configurazioni pressochè equivalenti, adeguate a giustificare il loro passaggio attraverso pori non soltanto di eguali dimensioni, ma la cui superficie interna ha una determinata struttura

Partendo dalla stessa idea fondamentale, la ibridazione trigonale sp^2 degli orbitali dell'atomo di sodio, abbiamo perciò fatto l'ipotesi che l'atomo Na potesse coordinare tre ioni NH_2^- , isoelettronici con H_2O . Si viene in questo modo a costituire un sistema piano, di simmetria D_{3h} , dove una delle due coppie elettroniche di ciascuno ione NH_2^- va ad occu-

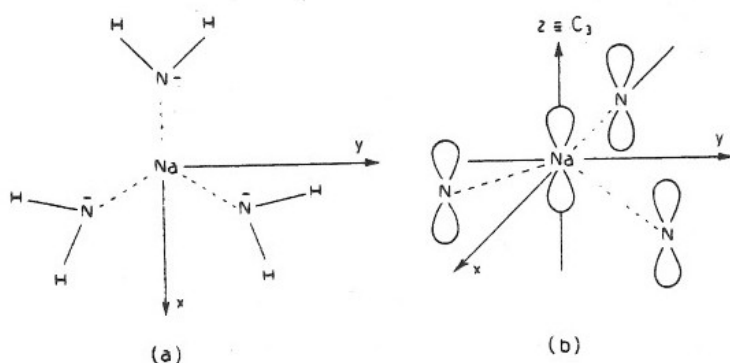


Fig. 1. - Configurazione degli ioni NH_2^- coordinati dall'atomo Na

(a) Disposizione dei legami di coordinazione σ ;

(b) Disposizione degli orbitali p base della coordinazione π .

pare un orbitale ibrido sp^2 dell'atomo di sodio formando legami di coordinazione σ . La seconda coppia elettronica di ciascuno ione NH_2^- entra in coniugazione con l'orbitale centrale p dell'atomo Na dove si trova l'elettrone spaiato del metallo. Si stabilisce così una coordinazione supplementare di tipo π , dovuta alla sovrapposizione spaziale di quattro orbitali p coniugati (tre degli atomi di azoto ed uno del metallo) che hanno uno stesso piano di antisimmetria, nei quali si muovono sette elettroni (fig. 1).

La dissoluzione del metallo dà origine, secondo questa ipotesi, ad un solvato $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$ di natura radicale, che nel seguito sarà designato con il nome di *monomero*. Dall'accoppiamento di due siffatte configurazioni radicali si formerà un *dimero* $\{\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3\}_2$ i cui dettagli strutturali ed il cui ulteriore destino verranno considerati più avanti. Gli aspetti energetici della struttura proposta per il monomero saranno discussi in dettaglio nella memoria successiva. Per ora ci occuperemo delle conseguenze dell'equilibrio che si stabilisce tra queste specie e le altre

presenti nella soluzione, restando inteso che il significato delle formule per esse utilizzate è quello già indicato nella sezione introduttiva di questa nota. Va ancora precisato che il caso del sodio sarà considerato in modo più particolare, sia perchè esso è quello effettivamente più studiato dal punto di vista sperimentale, sia perchè si presenta come un esempio tipo al quale possono riferirsi gli elementi di somiglianza o di differenziazione caratteristici degli altri metalli.

Lo schema generale degli equilibri che si propongono come esistenti nella soluzione di sodio in ammoniaca lontana dalla saturazione, può venir scritto nel modo seguente:

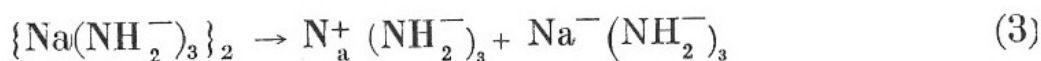


La reazione di dissoluzione richiede quindi la confluenza dei due equilibri (A) e (B) nella equazione di formazione del monomero. Aggiungendo sodio ad una quantità fissata di ammoniaca si aumenta la concentrazione di Na_2 e quindi la quantità di atomi Na presenti in soluzione. Questi sottraggono ioni NH_2^- al sistema, cosicchè la causa che fa aumentare la concentrazione di uno dei reagenti, Na, fa diminuire in pari tempo quella dell'altro, NH_2^- . La reazione (2) non procederà perciò oltre un certo limite determinato dal bilanciarsi della tendenza alla dissociazione del sodio in atomi e dell'ammoniaca in ioni.

La concentrazione della specie monomerica dipende non solo dall'equilibrio di formazione e dall'equilibrio monomero-dimero, ma anche dall'evoluzione di quest'ultima specie, della quale si parlerà tra poco. Ne risulta perciò un andamento difficilmente prevedibile nei dettagli anche se si conoscesse l'attuale valore delle costanti k_a , k_b e k_2 . Quello che in generale può dirsi è che all'aumentare della quantità di sodio disciolta, la saturazione deve essere raggiunta in prossimità del quoziente stechiometrico $(\text{Na}/\text{NH}_3) = 1:6$. Il rapporto di mescolamento effettivo n può naturalmente essere più elevato di $1/6$ se l'equilibrio della reazione (B) è spostato verso l'associazione, con una aliquota importante di molecole Na_2 presente come un normale solvato la cui richiesta di solvente sia inferiore ad $1:6$. Considerazioni strutturali ed energetiche di cui si dirà più oltre, suggeriscono infatti per il solvato di Na_2 la struttura $(\text{NH}_3)_3\text{Na}-\text{Na}(\text{NH}_3)_3$, ossia un rapporto sodio: ammoniaca = $1:3$.

La specie dimerica che figura nell'equilibrio (2) richiede a questo punto alcuni commenti. Essa viene considerata come la struttura risultante dall'accoppiamento di due monomeri radicalari, condizionato soprattutto da due fattori: (a) la concentrazione, che determina la distanza media tra due configurazioni monomeriche; (b) la temperatura, da cui dipende la sopravvivenza della configurazione all'agitazione termica. L'aumento di concentrazione oltre il limite superiore di un intervallo optimum, e l'aumento di temperatura, rendono la configurazione dimerica assolutamente precaria, ed essa si evolverà verso la formazione di un legame più stabile, quale il legame molecolare tra i due atomi di sodio. Questo passaggio è favorito dalla tendenza del solvente a recuperare al proprio equilibrio gli ioni NH_2^- ed NH_4^+ . La molecola Na_2 rimarrà pertanto solvatata da sei molecole di ammoniaca, tre per ogni atomo di sodio, con una configurazione che corrisponde all'accettazione della coppia di elettroni non-leganti di NH_3 nei tre orbitali vacanti di ciascun atomo metallico, ora in uno stato di ibridazione sp^m , intermedia tra quella trigonale del monomero e quella tetraedrica: $2 < m \leq 3$.

Occorre tuttavia considerare un'altra evoluzione possibile per la configurazione dimerica (oppure per due configurazioni monomeriche sufficientemente vicine; il che è la stessa cosa). Questa corrisponde ad un trasferimento di carica tra i due atomi di sodio, schematizzabile nella transizione:

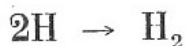


L'energia richiesta per questo processo può essere disponibile sia attraverso le normali fluttuazioni del termine cinetico kT , sia in conseguenza dell'assorbimento di un fotone di origine esterna. Delle due specie formatesi, la prima corrisponde ad uno ione Na^+ , in condizioni da considerare praticamente identiche a quelle presenti nelle soluzioni di sodioammide o di un qualunque sale del metallo. La seconda specie è uno stato transitorio la cui evoluzione più probabile è la cessione dell'elettrone ad uno ione positivo. Se questo è uno ione ammonio, allora il processo finale diventa:



ossia la decomposizione della soluzione con sviluppo di idrogeno.

E' facile comprendere in questo schema la decomposizione spontanea delle soluzioni, favorita sia dalla luce che da un aumento della temperatura, e catalizzata da quelle sostanze che favoriscono il primo stadio della reazione (4) e la ricombinazione



Lo schema complessivo degli equilibri e dei processi su esposti è stato raccolto nella fig. 2. In esso la confluenza degli equilibri di dissociazione dell'ammoniaca e della molecola Na_2 è schematizzata in una specie di ciclo chiuso, nel quale la posizione effettiva del sistema è determinata dal rapporto di mescolamento n e dalla temperatura. L'agitazione termica è infatti uno dei fattori più condizionanti per l'esistenza delle « specie » introdotte nello schema surriferito. E' opportuno considerare alcune conseguenze di questa circostanza.

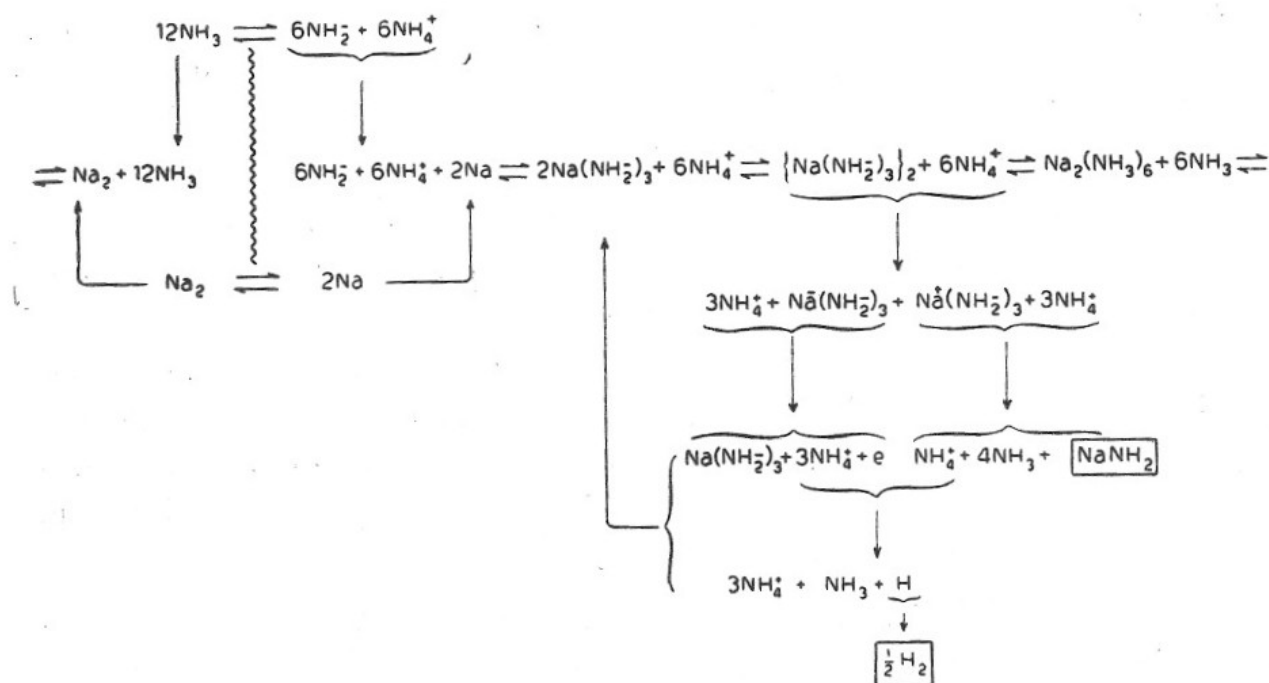


Fig. 2. - Schema globale degli equilibri e dei processi proposti per spiegare le proprietà delle soluzioni di sodio in ammoniaca liquida. Con esso si è inteso rappresentare la confluenza dell'equilibrio di ionizzazione dell'ammoniaca e di quello di dissociazione della molecola Na_2 , in un sistema ciclico di equilibri concatenati. Da questo si distacca come appendice il processo di decomposizione della soluzione che conduce alla formazione di sodioammide ed allo sviluppo di idrogeno.

E' ovvio che l'abbassarsi della temperatura favorisce in generale la stabilità e l'esistenza della configurazione monomerica. La formazione di questa specie accresce tuttavia la domanda di atomi Na e di ioni NH_2^- , mentre in pari tempo la loro disponibilità diminuisce per l'effetto che l'abbassarsi della temperatura ha sugli equilibri (2,A) e (2,B). Ne risulterà perciò una situazione « critica », in cui il sistema degli equilibri succitato non esisterà, al disotto di una certa temperatura T_c , per valori qualunque del rapporto n , ma solo al di sopra o al disotto di un certo intervallo limite. Per $T < T_c$ si avrà quindi possibilità di esistenza solo per due tipi di soluzione: *diluite*, nelle quali la domanda di ioni NH_2^- può essere soddisfatta anche se tutto il sodio presente è dissociato

poichè la quantità globale di atomi Na che li richiede è piccola; *concentrate*, nelle quali solo una piccola aliquota di sodio è presente come atomi Na, e quindi la richiesta di ioni NH_2^- è modesta.

Si vede così che il meccanismo proposto per la reazione di dissoluzione e la natura delle specie ipotizzate permettono una descrizione ed una previsione ragionevole del rapporto di saturazione e della lacuna di miscibilità. Questo meccanismo ha un valore formale identico anche nel caso degli altri metalli, il cui comportamento può essere differenziato da quello del sodio, in misura almeno qualitativamente prevalente, dalla energia di dissociazione dell'equilibrio (2,B). Questa può essere valutata, in prima approssimazione, dall'energia di dissociazione delle molecole biatomiche dei metalli alcalini in fase vapore (⁷), che, espressa in ev, è nell'ordine:

Li_2 1,12; Na_2 0,77; K_2 0,51; Rb_2 0,48; Cs_2 0,45.

Ciò significa che il litio può superare il rapporto di saturazione del sodio poichè la aliquota di molecole Li_2 in soluzione è maggiore: il processo limitante la solubilità del litio è la coordinazione $\text{Li}_2(\text{NH}_3)_6$, la cui stabilità rispetto alla agitazione termica è relativamente elevata. L'aumento di temperatura provocherà preferenzialmente la scomparsa della configurazione monomerica e favorirà, nel complesso, lo spostamento del rapporto di saturazione verso il valore 1:3, risultando così in un aumento della solubilità.

Nel caso del sodio il processo limite appare essere la coordinazione $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$, e l'aumento di temperatura, provocandone la distruzione, farà diminuire la solubilità, senza che il compenso derivante dalla formazione del solvato riesca a bilanciarne l'effetto. Nel caso del potassio la disponibilità di atomi è ancora più elevata, il che indica di nuovo la formazione di monomero come processo limitante la solubilità. Tuttavia la formazione del solvato $\text{K}_2(\text{NH}_3)_6$ che segue la scomparsa della specie monomerica causata dall'aumento di temperatura, riesce in buona parte a compensarne le conseguenze. Questa può essere la ragione per cui la solubilità del potassio ha un andamento intermedio rispetto a quella degli altri due metalli, sia come valore che come dipendenza dalla temperatura. Per rubidio e cesio non vi sono dati sperimentali.

E' forse opportuno precisare, a questo punto, che non è nostra intenzione dedurre il comportamento, sia pure qualitativo, delle soluzioni dallo schema di equilibrio proposto, ma piuttosto di mostrare come esso consenta una interpretazione razionale dei vari fatti sperimentali. Un procedimento deduttivo richiederebbe la conoscenza delle grandezze geometriche ed energetiche relative alle « specie » proposte, che tuttavia non

sono disponibili nè dal calcolo nè dall'esperienza. Anche se più oltre verranno dati i risultati dei calcoli relativi al caso del sodio, essi potranno al più rendere ragionevole il modello proposto ed eventualmente invitare qualche volenteroso a continuare il lavoro così avviato, sia su base sperimentale che su base teorica.

CONSEGUENZE GENERALI DELL'EQUILIBRIO PROPOSTO.

Secondo quanto accennato nell'ultima parte della sezione precedente, la saturazione della soluzione di litio viene determinata da condizioni nettamente diverse da quelle degli altri metalli. Questa circostanza è in accordo con l'osservazione, più volte ripetuta nelle note precedenti, di certe peculiarità nel comportamento del litio. L'interpretazione data del rapporto di saturazione, $n = 1:3,8$ a -33° , assai più vicino al limite $1:3$ che a quello $1:6$, implica che la maggior parte delle molecole NH_3 è impegnata nella solvatazione delle molecole Li_2 . Se ciò corrisponde alla realtà è da attendersi che la tensione di vapore della soluzione satura, e soprattutto la sua dipendenza dalla temperatura, sia profondamente alterata rispetto a quella del solvente e delle soluzioni sature degli altri metalli alcalini. Questa è appunto la situazione illustrata nella nota I (ivi fig. 6), dove è anche riferito che il calore latente di evaporazione è $8,6$ kcal/mole nel caso del litio, mentre resta praticamente invariato a $5,7-5,9$ kcal/mole per il solvente e le altre soluzioni.

Si è anche visto come la comparsa della lacuna di miscibilità possa essere giustificata dalla successione di equilibri che si ha in dipendenza del variare di n e della temperatura. Mancano ovviamente dati adeguati per stabilire quali precise condizioni siano necessarie per la coesistenza di due fasi distinte. E' tuttavia prevedibile che le differenze nella energia dei legami di coordinazione caratteristici delle varie specie tendano a diminuire al crescere del raggio atomico del metallo: in tali condizioni la trasformazione di una specie in un'altra al variare di n cessa di dipendere dalla temperatura in modo critico, e la lacuna di miscibilità si riduce o scompare.

Vi sono tuttavia molti altri fenomeni che, anche in assenza della lacuna di miscibilità e, comunque, al di sopra della temperatura critica, sono certamente una prova della presenza di equilibri in competizione tra loro. Le circostanze indicanti ciò sono state rilevate diverse volte nella discussione dei risultati sperimentali fatta nelle note precedenti, e verranno richiamate brevemente qui di seguito.

La deviazione dalla legge di Raoult discussa nella nota I (ivi figg. 3, 4 e 5) conduce di necessità ad un equilibrio di dissociazione per gradi

[l. c., eq (4)]. La specificazione di esso che è stata qui fatta nella fig. 2 soddisfa naturalmente le condizioni richieste. Se una specie X_i , della eq. (4) nota I, viene identificata, per esempio, con il monomero $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$ presente nelle soluzioni diluite, il peso molecolare calcolato per essa dalle misure di C. A. KRAUS ⁽⁸⁾ sulle soluzioni più diluite ($n = 1,5 \times 10^{-3}$) diventa 67. Questo valore naturalmente sta al teorico 71 come il 21,6 calcolato da Kraus sta a 23, ma ora l'anomalia è facilmente giustificata dalla posizione intermedia del monomero tra l'equilibrio di dissociazione e quello di dimerizzazione.

Le misure di conducibilità elettrica ed in particolare la dipendenza della conducibilità dalla temperatura e dalla concentrazione indicano, come rilevato nella nota II (ivi figg. 2, 4, 5 e 6) che esiste un valore del rapporto n per il quale, nel sistema monofase, la *natura* e la *grandezza* delle specie disciolte deve modificarsi. Conclusioni analoghe sono imposte dall'andamento della *fem* delle pile di concentrazione e delle pile termoelettriche (nota II, figg. 1 e 8).

Tuttavia la indicazione più decisiva sui cambiamenti che intervengono nella *natura* delle specie disciolte è stata fornita dallo studio delle proprietà magnetiche delle soluzioni. La possibilità di calcolare delle costanti di equilibrio per le specie considerate nell'eq. (2) è ovviamente evidente dai dati raccolti nella nota III. Tuttavia, come ivi indicato nella discussione dei risultati sperimentali, un tale calcolo non consente di fare una discriminazione nei confronti delle teorie proposte. Per quanto riguarda le esigenze qualitative è evidente che l'equilibrio di formazione del monomero coinvolge specie paramagnetiche e rappresenta la situazione limite delle soluzioni diluite, mentre il dimero ed il solvato molecolare corrispondono alle specie diamagnetiche caratteristiche delle soluzioni concentrate. Il debole paramagnetismo delle soluzioni sature è infine comprensibile attraverso l'equilibrio di dissociazione delle molecole Na_2 . Non è tuttavia escluso che aggregati di dimensioni maggiori, costituenti vere e proprie *isole* metalliche in seno alla soluzione, possano essere presenti. Queste forme Na_x , $x = 3, 4$, ecc., non sono state incluse nello schema proposto poichè vi porterebbero più una complicazione formale che non un effettivo contributo alla descrizione del sistema, almeno allo stato dei fatti attualmente noti.

LE DIMENSIONI DELLE SPECIE DISCIOLTE.

La interpretazione data delle proprietà delle soluzioni metalliche porta a verificare fino a che punto il modello del monomero, del dimero e del solvato possa rendere ragione dell'aumento del volume specifico

delle soluzioni. Subordinatamente all'ipotesi che i volumi molari siano additivi e nella misura in cui le configurazioni spaziali succitate possono essere considerate come specie molecolari, il volume molare totale V è dato dalla somma dei volumi molari parziali delle varie specie presenti nella soluzione:

$$V = \sum a_i V_i ,$$

con a_i numero di moli della specie i^{ma} , di volume molare V_i , disciolte in una mole di solvente. Indicando con S il peso molecolare del solvente, e con M il peso atomico del metallo, il peso della soluzione che corrisponde al volume V è

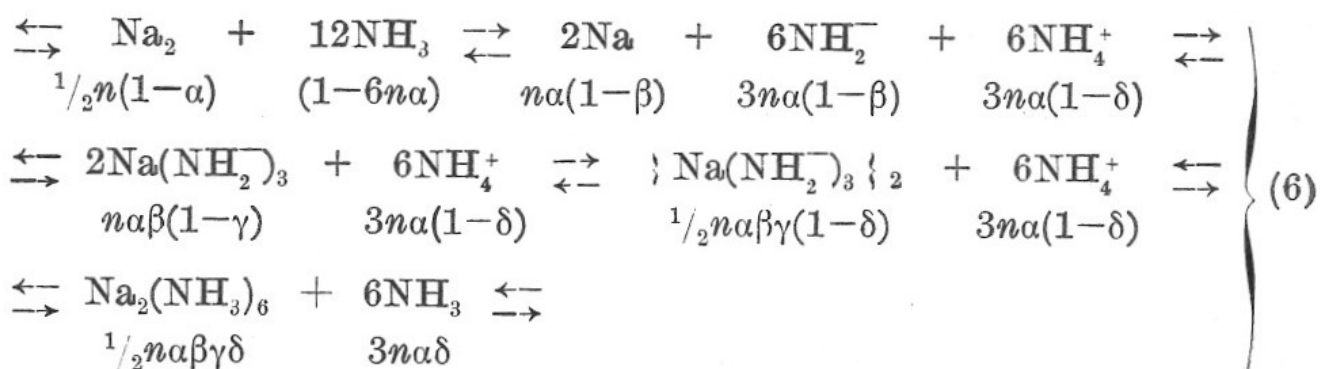
$$P = S + nM,$$

e quindi la densità d della soluzione è data da

$$d = P/V = (S + nM)/\sum a_i V_i , \quad (5)$$

dove n è il consueto rapporto molare metallo/ammoniaca. I volumi V ed i coefficienti a_i dipendono rispettivamente dalle dimensioni geometriche delle specie disciolte e dalla natura dell'equilibrio. Non potendosi procedere ad un calcolo diretto, si cercherà di ricavare dalle ipotesi sopraesposte alcune relazioni da confrontare con i risultati sperimentali.

Con riferimento allo schema di equilibrio della fig. 2 indichiamo con α la aliquota di atomi Na prodotta dalla dissociazione di una mole Na_2 ; con β la aliquota di monomero formatosi per ogni g -atomo Na presente nello equilibrio precedente; con γ la aliquota di dimero formatosi dal monomero e con δ la aliquota di solvato formatasi dal dimero. Dalla dissoluzione di $\frac{1}{2}n$ moli di Na_2 in 1 mole di NH_3 risulteranno allora le seguenti proporzioni dei vari componenti:



Scrivendo V in forma esplicita ed introducendo le semplificazioni

$$V_{\text{Na}_2} \sim 2V_{\text{Na}} ; \quad V_{\text{dim}} \sim 2V_{\text{mon}} ,$$

con ovvio significato dei simboli si trova:

$$V = V_{NH_3} + n \{ V_{Na} + \alpha[(1-\beta)(V_{Na} + 3V_{NH_2^-}) + 3(1-\delta)V_{NH_4^+} + \\ + \beta(1-\gamma\delta)V_{mon} + \frac{1}{2}\beta\gamma\delta V_{solv} - (6-3\delta)V_{NH_3} - V_{Na}] \} \quad (7)$$

Le grandezze di diretta derivazione sperimentale sono: l'incremento ΔV , riferito ad un equivalente di metallo, della somma dei volumi molari parziali del solvente e del soluto; il volume V_N nel quale è disciolto un equivalente di metallo. Per esse si ha:

$$\Delta V = \frac{1}{n} (V - V_{NH_3}) - V_{Na} = \frac{S}{n} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_{NH_3}} \right) + M \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_{Na}} \right) \quad (8)$$

$$V_N = \frac{1}{n} V = \frac{1}{n} V_{NH_3} + V_{Na} + \Delta V \quad (9)$$

Consideriamo ora quest'ultima grandezza nel caso di una soluzione sufficientemente diluita perchè si abbia in essa $\alpha \leq \beta \sim 1$, $\gamma \sim \delta \sim 0$. La (7) fornisce allora:

$$(V_N)_{dil} = \frac{1}{n} V_{NH_3} + V_{Na} + \alpha[V_{mon} - (V_{Na} + \\ + 3V_{NH_3}) - 3(V_{NH_3} - V_{NH_4^+})] \quad (10)$$

che si può scrivere anche nella forma

$$(\Delta V)_{dil} = \alpha[V_{mon} - (V_{Na} + 3V_{NH_3}) - 3(V_{NH_3} - V_{NH_4^+})] \quad (11)$$

Da questa espressione si vede anzitutto che la teoria svolta attribuisce l'aumento del volume specifico osservato in soluzione diluita al maggior spazio occupato dal monomero rispetto alle specie da cui esso trae origine. Se la diluizione è tale che si può considerare $\alpha \sim 1$, allora si trova

$$(V_N)_{\alpha=1} = \frac{1}{n} V_{NH_3} + V_{mon} - 3(2V_{NH_3} - V_{NH_4^+}) \quad (12)$$

ossia V_N risulta indipendente dal volume atomico del metallo disciolto, restando determinato da V_{mon} . Questo è in accordo con i risultati sperimentali citati nella Nota I, dalla cui tabella I, per $n = 0,0341$ si trova:

$$V_N^{Na} - V_N^{Li} = 798 - 792 = 6 \text{ cm}_3; \quad V_N^K - V_N^{Na} = 804 - 798 = 6 \text{ cm}_3 \quad .$$

Dalla eq. (12) si trae ancora che la variazione di V_N nel passaggio da un metallo ad un altro si identifica con la variazione del volume molare del monomero quando la diluizione sia sufficientemente elevata:

$$(\Delta V_N)_{\alpha=1} = \Delta V_{mon} . \quad (13)$$

Il risultato espresso nelle equazioni (12) e (13) fornisce la base per tentare un calcolo teorico della densità delle soluzioni diluite attraverso l'attribuzione di dimensioni convenienti alla specie monomerica di uno dei metalli.

Il volume molare della specie $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$ è stato calcolato nel modo seguente. Il raggio atomico del sodio è 1,86 Å (⁹). Il raggio ionico di NH_2^- , ricavato sottraendo il raggio ionico di Na^+ dalla distanza N ... Na misurata nella sodioammide (¹⁰) è 1,54 Å. Fatta l'ipotesi che (1,86 + 1,54) Å sia la distanza N ... Na nel monomero, aggiungendo ad essa 1,0 Å per il legame N—H, il volume elementare è calcolato come quello del cilindro di raggio 4,4 Å e di altezza (2 × 1,86) Å. Risulta perciò $V_{mon} = 136,2 \text{ cm}^3$. Se in prima approssimazione consideriamo che la differenza $V_{\text{NH}_3} - V_{\text{NH}_4^+}$ contribuisca in piccola misura al volume V , la densità della soluzione può venir calcolata dalla eq. (5), tenuto conto della (12), con la condizione

$$V_{\text{NH}_3} - V_{\text{NH}_4^+} = 0 .$$

Si trova facilmente

$$d = (S + nM) / \{ V_{\text{NH}_3} + n(V_{mon} - 3V_{\text{NH}_3}) \} . \quad (14)$$

Introducendo in essa il valore calcolato sopra e ricavando dalla densità dell'ammoniaca liquida a $-33,5^\circ$ il volume molare $24,959 \text{ cm}^3$ ($d = 0,6824$), preso $n = 0,0156$, valore più basso per il quale si hanno misure accurate (¹¹), si ottiene un valore teorico 0,6710 contro il valore misurato 0,6704.

Deve dirsi che la scelta del sodio come metallo di riferimento fu casualmente fortunata, perchè un criterio così semplificativo come quello dei raggi atomici non dà risultati altrettanto buoni per Li o per K. Utilizzando invece l'equazione (13) ed i valori di V_N , riferiti più sopra per $n = 0,0341$, si ricava per questi due metalli $V_{mon}^{\text{Li}} = 130$ e $V_{mon}^{\text{K}} = 142$

cm³; portando tali valori nella eq. (14) si ottiene (*):

$$\begin{array}{lll} \text{Li} & n = 0.0344 & d_{cal} = 0,643 \quad d_{mis} = 0,639 \\ \text{K} & n = 0,0293 & d_{cal} = 0,6748 \quad d_{mis} = 0,6721. . \end{array}$$

Consideriamo ora il caso di una soluzione concentrata, nella quale si possa presumere l'esistenza di una quantità fortemente prevalente di molecole Na₂ solvate. Per essa può prendersi $\alpha \leq \beta \sim \gamma \sim \delta \sim 1$. Dalle eq. (7) e (8) si ricava allora:

$$(\Delta V)_{conc} = \alpha[1/2 V_{solv} - (V_{Na} + 3V_{NH_3})] . \quad (15)$$

Confrontando questa equazione con la (11) si vede perchè l'incremento di volume ΔV varia con la concentrazione della soluzione: nel primo caso esso dipende infatti prevalentemente da V_{mon} , nell'altro da V_{solv} ; globalmente è una funzione del rapporto *monomero/solvato*. Poichè certamente esiste tutto un intervallo di concentrazione nel quale si può considerare $\alpha \sim 1$, è possibile trovare due soluzioni di uno stesso metallo, una concentrata ed una diluita, tali che la differenza $\Delta(\Delta V)$ risulti:

$$\Delta(\Delta V)_{\alpha=1} = 1/2 V_{solv} - V_{mon} + 3(V_{NH_3} - V_{NH_4^+}) . \quad (16)$$

La situazione ipotizzata nel dedurre la (16) può considerarsi verificata per il sodio e per il potassio in corrispondenza: — alla massima diluizione sperimentalmente raggiunta; — alla concentrazione per la quale il ΔV raggiunge il suo valore massimo. Queste condizioni ricavate dalle misure originali di C. A. KRAUS, E. S. CARNEY e W. C. JOHNSON (12)

(*) I volumi molari sopracitati non danno un accordo altrettanto buono per le soluzioni concentrate. Modificando di poco i loro valori si può ottenere che lo scarto tra densità calcolata e misurata si mantenga vicino all'1‰ per le soluzioni diluite ed entro l'1% in quasi tutto il campo di solubilità. Data la utilità pratica di una relazione tra concentrazione e densità, si riportano qui di seguito le migliori equazioni da noi ottenute per le soluzioni dei metalli a —33,5°:

$$\begin{array}{l} d(\text{Li}) = (17,032 + 6,94n)/(24,959 + 53,972n); \\ d(\text{Na}) = (17,032 + 22,997n)/(24,959 + 66,538n); \\ d(\text{K}) = (17,032 + 39,096n)/(24,959 + 74,229n). \end{array}$$

Esse corrispondono a V_{mon} rispettivamente 128,8; 141,4 e 149,1 cm³. Nel seguito questi valori non verranno utilizzati, poichè lo scopo della presente discussione è la presentazione dei risultati sperimentali in uno schema coerente, non il loro calcolo empirico. Va tuttavia rilevato che la deduzione delle equazioni surriferite dalla formula generale (14) è un risultato diretto della teoria esposta. La possibilità di usare tale formula in tutto il campo di solubilità ha la sua giustificazione *a posteriori* nel fatto che, come si vedrà più oltre, è approssimativamente $V_{solv} \sim 2V_{mon}$, mentre α risulta per i tre metalli sempre assai vicino all'unità.

e di W. C. JOHNSON e A. W. MEYER ⁽¹¹⁾ rispettivamente, sono (a $-33,5^{\circ}$ circa):

Na	$n = 0,0156$	$d = 0,6704$	$\Delta V = 39,22 \text{ cm}^3$,
	$\text{» } 0,0907$	$\text{» } 0,6163$	$\text{» } 43,15 \text{ »}$
K	$\text{» } 0,0293$	$\text{» } 0,6721$	$\text{» } 26,29 \text{ »}$
	$\text{» } 0,1036$	$\text{» } 0,6433$	$\text{» } 30,49 \text{ »}$

Da questi valori si vede subito che, nei limiti degli errori sperimentali il $\Delta(\Delta V)$ è lo stesso per i due metalli, rispettivamente 3,9 e 4,2 cm^3 . Ne segue che

$$V_{\text{solv}}^{\text{K}} - V_{\text{solv}}^{\text{Na}} \sim 2\Delta V_{\text{mon}} = 12 \text{ cm}^3.$$

Fare un calcolo su base comparativa per il litio è assai più difficile poichè il ΔV è crescente con la diluizione. Confrontando i valori sperimentali relativi alla massima diluizione raggiunta ed al rapporto n più vicino a quelli considerati per i metalli precedenti, si ha ⁽¹³⁾:

Li	$n = 0,0341$	$d = 0,639$	$\Delta V = 46,7 \text{ cm}^3$
	$\text{» } 0,1338$	$\text{» } 0,554$	$\text{» } 42,5 \text{ »}$

Essendo ora $\Delta(\Delta V) = -4,2 \text{ cm}^3$, si ha

$$V_{\text{solv}}^{\text{Na}} - V_{\text{solv}}^{\text{Li}} = 2(\Delta V_{\text{mon}} + 3,9 + 4,2) \sim 28 \text{ cm}^3.$$

Per poter utilizzare questi dati occorre fissare un modello geometrico per il solvato del sodio $(\text{NH}_3)_3\text{Na-Na}(\text{NH}_3)_3$. Assegnata ad esso una configurazione spaziale simile a quella dell'etano, sono state utilizzate le seguenti dimensioni: distanza Na ... Na, 4,0 Å; distanza Na ... NH_3 = somma del raggio atomico di Na e del raggio molecolare di NH_3 , $(1,86 + 2,15)$ Å. Il volume è quindi la somma di quello di un cilindro di altezza 4,0 Å e di raggio 4,0 Å, più quello di due semisfere di raggio pure 4,0 Å, e corrisponde ad un valore $V_{\text{solv}}^{\text{Na}} = 282 \text{ cm}^3$. Si calcola allora subito per gli altri metalli, dalle relazioni sopra riportate, $V_{\text{solv}}^{\text{Li}} = 254$ e $V_{\text{solv}}^{\text{K}} = 294 \text{ cm}^3$. Risulta così che mentre per il sodio ed il potassio il volume del solvato è superiore di circa 10 cm^3 al doppio del volume del monomero, per il litio esso è leggermente inferiore.

Senza voler attribuire a queste cifre un significato strettamente quantitativo, si può controllarne la attendibilità calcolando il volume V_N corrispondente alla soluzione satura. Poichè per questa deve ritenersi $\alpha \leq \beta \sim \gamma \sim \delta \sim 1$, portando la (7) nella (8) si trova per $(\Delta V)_{\text{sat}}$ una espressione identica alla (15). La teoria svolta sarà quindi internamente

coerente se il V_{solv} ricavato sopra dal modello, dai risultati su soluzioni diluite e da quelli su soluzioni concentrate, ma ben lontane dalla saturazione, consentirà il calcolo $(\Delta V)_{sat}$ con valori di α ragionevoli e che soddisfino la condizione $\alpha \leq 1$. Utilizzando i dati della tabella I (nota I) si trova facilmente dalla (9):

$$(V_{N'sat})^{Li} = 106,8 + 39,1\alpha; (V_{N'sat})^{Na} = 160,5 + 42,5\alpha; (V_{N'sat})^{K} = 168,5 + 27,2\alpha;$$

espressioni che riproducono i valori sperimentali (nell'ordine 144,7; 201,5; 195,8 cm³) per α rispettivamente 0,97; 0,96; 1,0. Si può perciò concludere che le ipotesi fatte consentono una presentazione dei risultati sperimentali priva, almeno, di interne contraddizioni.

Abbiamo evitato fino ad ora di introdurre nel calcolo il volume molare dello ione ammonio. Solo nel dedurre l'eq. (14) è stato supposto che la differenza $V_{NH_3} - V_{NH_4^+}$ contribuisse al volume V in misura trascurabile. In realtà il raggio ionico tabellare di NH_4^+ è 1,49 Å⁽⁹⁾, e corrisponde ad un volume molare di 8,2 cm³, assai più piccolo di quello dell'ammoniaca. Se avessimo usato questo valore nella eq. (16) per ricavare V_{solv} servendoci del V_{mon} utilizzato per calcolare la densità, avremmo trovato nel caso del sodio un $V_{solv} = 174$ cm³, valore incompatibile con la « espansione » della soluzione in quanto inferiore alla somma $2V_{Na} + 6V_{NH_3} = 197$ cm³. E' quindi opportuno applicare la (16) per ricavare quale volume occorre attribuire allo ione NH_4^+ nelle soluzioni metalliche per conservare alla descrizione dei fatti sperimentali la coerenza interna più sopra rilevata.

Preso $\Delta(\Delta V) = 43,15 - 39,22 = 3,93$ cm³, con $V_{mon} = 136,2$ e $V_{solv} = 282$ cm³, si trova subito $V_{NH_4^+} = 25,3$ cm³ ossia un valore praticamente identico a quello dell'ammoniaca. Questa circostanza pone naturalmente il problema della struttura dello ione ammonio nelle soluzioni ammoniacali. L'immagine che appare come la più ragionevole è quella che considera lo ione ammonio al centro di un tetraedro, impegnato in legame a idrogeno con quattro molecole di ammoniaca. Questa struttura potrebbe essere presente nel tetrammoniato dello ioduro ammonico descritto da G. WATT e W. R. McBRIDE⁽¹⁴⁾ ed inoltre rendere ragione del rapido scambio del protone tra ammoniaca e ione ammonio in una soluzione di cloruro ammonico a temperature tra -33° e -60°C [C. J. NYMAN, S. C. FUNG e H. W. DODGEN⁽¹⁵⁾] (*). Poichè la distanza N...N in un legame a idrogeno N—H ... N con un gruppo ammonico può

(*) La struttura proposta farebbe preferire il meccanismo $*NH_4^+ + NH_3 \rightleftharpoons *NH_3 + NH_4^+$ tra i due proposti da questi Autori.

valutarsi intorno a 2,9 Å ⁽¹⁶⁾, detraendo da essa il raggio atomico dell'azoto ⁽⁹⁾ 0,7 Å, si ricava per lo ione ammonio in soluzione un raggio ionico 2,2 Å. Da questo valore si calcola immediatamente $V_{\text{NH}_4^+} = 26,8 \text{ cm}^3$, e quindi la struttura dello ione ammonio in soluzione rende ragione dell'elevato volume molare necessario perchè la teoria proposta conservi nel suo insieme la coerenza sopra rilevata.

La struttura e le dimensioni proposte per il solvato $\text{Na}_2(\text{NH}_3)_6$ sono in accordo con le misure di diffrazione RX e con le relative deduzioni di P. W. SCHMIDT ⁽¹⁷⁾, discusse nella nota IV. Nelle condizioni sperimentali da lui usate, $n \sim 0,02$ e $t = -75^\circ$, è infatti da presumere che la specie « solvato » sia quella prevalente: essa ha nel nostro modello dimensioni longitudinali intorno a 12 Å, e comprende due zone estreme con densità elettronica nettamente maggiore di quella della zona intermedia. La osservazione di periodicità anche su una distanza di 32 Å, osservata per le soluzioni di litio, non trova tuttavia una spiegazione nel modello da noi proposto.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FUOSS R. M. e ACCASCINA F. - « La conducibilità elettrolitica », Edizioni Ateneo, Roma, cap. XVI-XVIII (1959); FRANK H. S. e THOMPSON P. T. - J. chem. Phys., 31: 1086 (1959).
- (2) PLATZMAN R. e FRANCK J. - « L. Farkas Memorial Volume », Israel Research Council, Jerusalem, 1952, p. 24; ed anche Z. Physik, 138: 441 (1954); SCROCCO E. e SALVETTI O. - Ric. Sci., 24: 1258, 1478 (1954); Gaz. chim. ital., 84: 1093 (1954).
- (3) GRUNWALD E., BAUGHMAN G. e KOHNSTAM G. - J. am. chem. Soc., 82: 5801 (1960).
- (4) PAOLONI L. - « Molecular Biology », Symposium, New York, September 1953, D. Nachmansohn Editor, Academic Press, p. 173 (1960).
- (5) ROBINSON R. A. e STOKES R. H. - « Electrolyte Solutions », Butterworths, London, 2 Edizione, p. 17 (1959).
- (6) AZZAM A. M. - Canad. J. Chem., 38: 2203 (1960).
- (7) GAYDON A. G. - « Dissociation Energies », Chapman & Hall, London, p. 204 e segg. (1947).
- (8) KRAUS C. A. - J. am. chem. Soc., 30: 653, 1197 (1908).
- (9) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publ. Co. Cleveland, 36 edizione, p. 3095 (1955).
- (10) JUZA R., HERMANN H. e OPP K. - Z. anorg. allgem. Chem., 284: 73 (1956); ZALKIN Z. e TEMPLETON D. H. - J. phys. Chem., 60: 821 (1957).
- (11) JOHNSON W. C. e MEYER A. W. - J. am. chem. Soc., 54: 3623 (1932).
- (12) KRAUS C. A., CARNEY E. S. e JOHNSON W. C. - J. am. chem. Soc., 49: 2206 (1927).
- (13) MARSHALL P. R. e HUNT H. - J. am. chem. Soc., 77: 5016 (1955).
- (14) WATT G. e MCBRIDE W. R. - J. am. chem. Soc., 77: 1317 (1955).
- (15) NYMAN C. J., FUNG S. C. e DODGEN H. W. - J. am. chem. Soc., 72: 1033 (1950).
- (16) FULLER W. - J. phys. Chem., 63: 1705 (1959), ivi tab. XV.
- (17) SCHMIDT P. W. - J. chem. Phys., 27: 23 (1957).