

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Nel primo dei due ultimi casi si avrebbe un etere derivato dall'indossile, nel secondo si avrebbe un derivato dell'N-ossindolo.

Noi non abbiamo ragioni decisive per preferire una piuttosto che l'altra delle due forme; però la II è in certo qual modo la nostra favorita, giacchè il color giallo e le diverse reazioni colorate con H_2SO_4 e con acido acetico che essa fornisce, stanno più per un affine dell'indossile che dell'N-ossindolo.

Difatti, mentre gli eteri dell'acido N-ossindol-2-carbonico ⁽¹⁾ sono incolori, l'indossile ⁽²⁾ è giallo ed i suoi eteri sono fino a bruni ⁽³⁾.

La formula però non è altro che presunta, e stiamo lavorando per decidere quale sia veramente la costituzione di questo corpo.

Ringraziamo il dott. Ugo Maggi per l'aiuto prestatoci in queste ricerche.

Chimica. — *Analisi termica delle miscele di cloruro rameoso con cloruri di elementi monovalenti* ⁽⁴⁾. Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Scopo di questo lavoro è lo studiare il comportamento termico di miscele del cloruro rameoso con cloruri di altri elementi allo stesso grado di valenza. Il comportamento delle miscele di cloruri di elementi monovalenti venne già studiato per gli alcalini da N. S. Kurnakow ⁽⁵⁾ e da F. S. Žemčuzny ⁽⁶⁾; per gli altri elementi vennero studiate solamente miscele di cloruro potassico e di cloruro d'argento del Žemčuzny ⁽⁷⁾. Vennero perciò sperimentate miscele del cloruro rameoso coi cloruri di elementi del primo gruppo, potassio, sodio, argento e di un altro elemento, il tallio, che allo stesso grado di valenza dà composti stabili che sono generalmente isomorfi con quelli di potassio.

I sali adoperati parte provenivano dalla ditta Erba, parte vennero preparati in laboratorio. Le miscele vennero, secondo le temperature, fuse in provette di vetro infusibile e in bagno a sabbia con una lampada Mecker, oppure in provette di porcellana ed in forno elettrico a resistenza. Per la misura delle temperature venne usato un termoelemento Pt — Pt Rh e un galvanometro Siemens ed Halske. Come punti fissi per la correzione degli

⁽¹⁾ Reissert, Ber. XXX, 1046.

⁽²⁾ D. Vorländer und B. Drechser, Ber. XXXIV 1856.

⁽³⁾ Baeyer, Ber. XIV, 1741.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

⁽⁵⁾ N. S. Kurnakow u. F. S. Žemčuzny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 52, 1907, 186.

⁽⁶⁾ F. S. Žemčuzny e F. Rambach, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 65, 1910, 403.

⁽⁷⁾ F. S. Žemčuzny, Zeitsch. f. Anorg. Chem. 57, 1908, 267.

apparecchi furono usati i seguenti: p. eb. dell'acqua, dell'anilina (183°); punti di fusione dello zinco (421°), dell'antimonio (630°) e dell'argento (962°).

I punti di solidificazione dei sali adoperati dalle curve di raffreddamento risultarono i seguenti:

Cu Cl	422°
Ag Cl	455°
Na Cl	806°
K Cl.	776°
TlCl.	429°

Venne usata per le miscele una massa costante di dieci grammi; quando però dalle curve di raffreddamento risultò qualche punto incerto, venne raddoppiata la massa; nelle tabelle le durate dei vari punti di arresto si riferiscono sempre a dieci grammi di miscela.

1. — *Il sistema Na Cl — Cu Cl.*

Il punto di solidificazione del cloruro sodico risultò a 806°. Mc. Crae ⁽¹⁾ dà questo punto a 811°, Kurnakow e Žemčuzžny (loc. cit.) a 819°. Ruff e Plato ⁽²⁾ a 820°. Quello del cloruro rameoso è in buon accordo con quello dato da K. Mönkemeyer ⁽³⁾ (419°).

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro sodico ad un punto eutettico a 75 mol. % di Cu Cl, per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

Le durate di arresto eutettico si annullano rispettivamente a 12 e a 88 mol. % di Cu Cl, concentrazioni che possono essere assunte come limiti di miscibilità allo stato solido dei due componenti.

Le miscele che depositano cristalli misti ricchi in cloruro rameoso hanno intervalli di cristallizzazione ben netti: la miscela a 90 mol. % di Cu Cl cristallizza nell'intervallo di 22 gradi, e quella al 95 nell'intervallo di 20 gradi; non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro sodico.

⁽¹⁾ Mc. Crae, Ann. Phys. (3) 55, 1896.

⁽²⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, II, 1903, 2357.

⁽³⁾ K. Mönkemeyer, N. Jahr. f. Min. G. u. P. XXII Beit. Band, 1907, 1.

TABELLA I.

Molecole % di Cu Cl	Temperatura di cristalliz. primaria	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi	Molecole % di Cu Cl	Temperatura di cristalliz. primaria	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	806	—	—	0.00	455	—	—
10.00	772	—	—	8.00	433	—	—
20.00	736	320	—	13.75	412	260	—
30.00	674	318	60	26.50	371	262	40
40.00	610	318	80	37.30	323	262	140
50.00	555	317	90	49.75	?	260	250
60.00	460	316	110	54.60	eut.	261	250
65.00	416	314	150	58.40	285	261	150
70.00	373	314	200	68.30	314	260	60
75.00	eut.	314	230	78.60	350	260	30
77.50	?	316	110	85.20	365	253	—
80.00	334	316	60	93.00	398-368	—	—
85.00	360	316	—	96.50	410-391	—	—
90.00	374-352	—	—	100.00	422	—	—
95.00	390-370	—	—	—	—	—	—
100.00	422	—	—	—	—	—	—

TABELLA II.

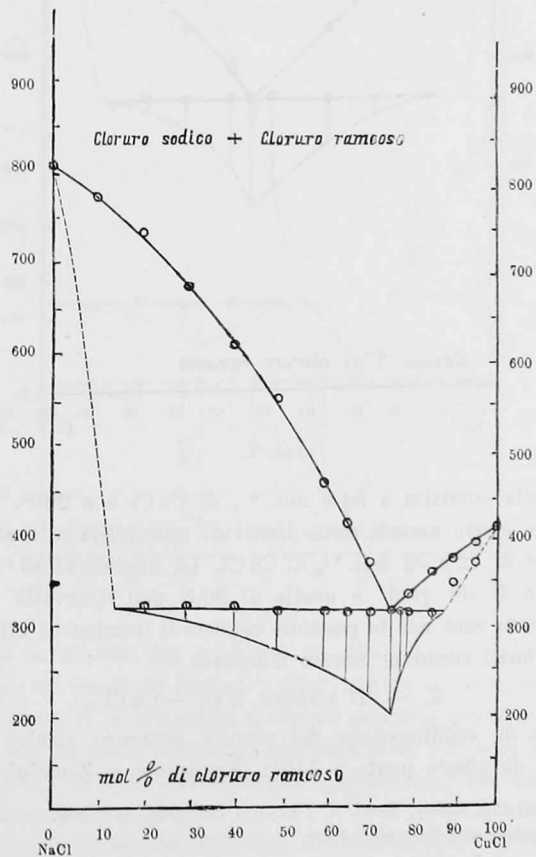


FIG. 1.

2. — *Il sistema AgCl — CuCl.*

È analogo al precedente. Il punto di solidificazione del cloruro d'argento è in buon accordo con quello degli altri sperimentatori (1).

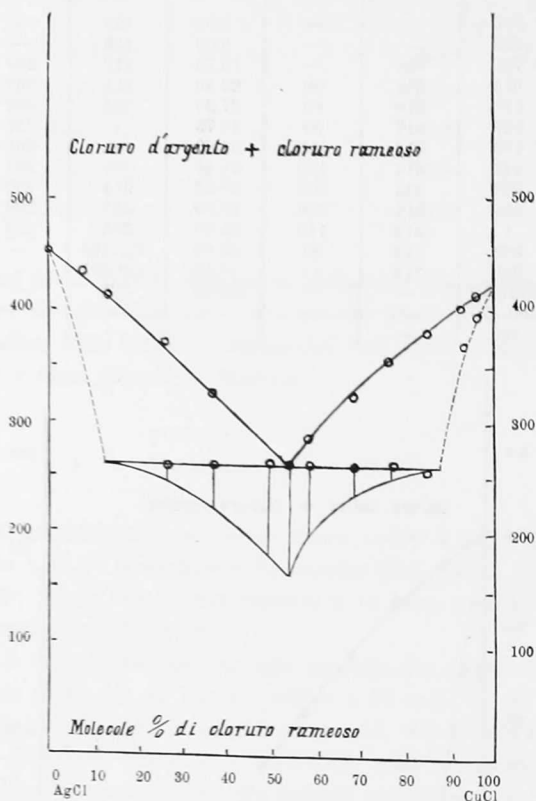


FIG. 2.

La miscela eutettica a 54.6 mol. % di CuCl e a 260°. In questo sistema possono essere assunti come limiti di miscibilità allo stato solido le concentrazioni di 12 e 92 mol. % di CuCl. La miscela al 93% cristallizza nell'intervallo di 30 gradi e quella al 96,5 nell'intervallo di 19 gradi. Anche in questo caso non fu possibile cogliere il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro d'argento.

3. — *Il sistema KCl — CuCl.*

Il punto di solidificazione del cloruro potassico risultò a 776°. Le Chatelier (2) dà questo punto a 740°; Kurnakow e Zencžuzny (loc. cit.)

(1) Le Chatelier, Comp. Rend. d. l'Ac. des Sciences, 118, 800.

(2) K. Mönkemeyer (loc. cit.) 452°.

a 790°, Ramsay ed Eumorfopoulos (1) a 762°; Mc. Crae a 803°, Ruff e Plato a 790°.

La curva di cristallizzazione primaria scende dal punto di solidificazione del cloruro potassico fino a 54 mol. % di CuCl e a 224° ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere fino ad un punto eutettico a 67 mol. % e a 136° per risalire direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

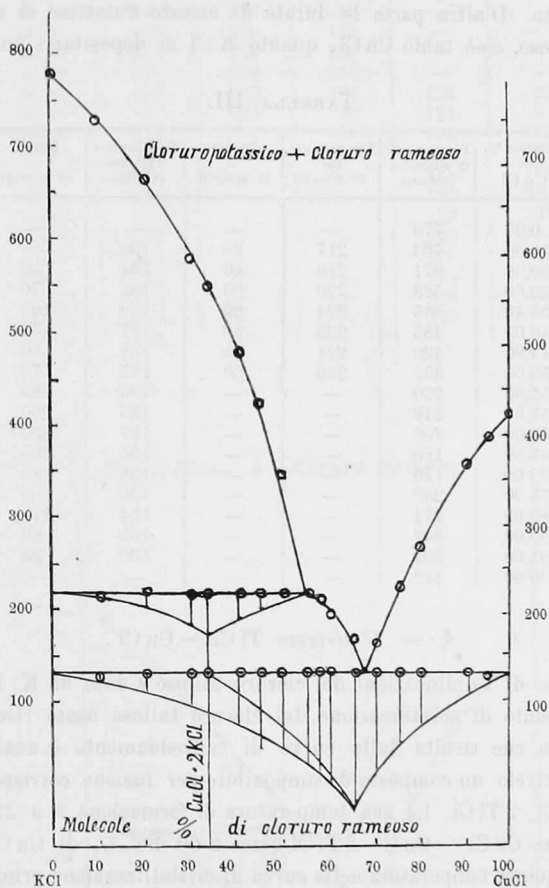


FIG. 3.

Per tutte le miscele fino a 54 mol. % di CuCl si nota, nelle curve di raffreddamento, un punto di arresto a 224° che ha il massimo di durata a 33.4 mol. % di CuCl, e si annulla al cloruro potassico puro e a 54 mol. % di CuCl. Viene così ad essere accertata l'esistenza di un composto corrispondente alla formola $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$, decomponibile per fusione, e che ha la sua temperatura di formazione a 224°.

(1) Ramsay a. Eumorfopoulos. Phil. Mag. 41-1896-360.

L'arresto eutettico $\text{CuCl} - \text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ si nota a concentrazione in KCl di molto superiori alla composizione del sale doppio, anzi fino alle più forti concentrazioni in cloruro potassico: è anche questo un caso anomalo spiegato da Tamman ⁽¹⁾ e già trovato in un lavoro precedente nel sistema ioduro di piombo-fluoruro di piombo in cui la reazione che dà luogo al composto non avviene completamente durante il tempo in cui avviene il raffreddamento. D'altra parte le durate di arresto eutettico si annullano al cloruro rameoso, cioè tanto CuCl , quanto KCl si depositano puri dalle miscele fuse.

TABELLA III.

Molecole % di CuCl	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durate in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	776	—	—	—	—
10.00	734	217	20	130	—
20.00	671	219	40	134	30
30.00	583	220	50	135	70
33.40	555	224	80	139	100
40.00	485	225	60	137	130
45.00	426	221	40	135	150
50.00	355	226	30	137	170
55.00	220	—	—	135	180
57.50	218	—	—	136	200
60.00	200	—	—	137	230
65.00	180	—	—	136	300
70.00	170	—	—	136	180
75.00	232	—	—	136	160
80.00	274	—	—	134	110
90.00	362	—	—	135	80
95.00	394	—	—	130	20
100.00	422	—	—	—	—

4. — Il sistema $\text{TlCl} - \text{CuCl}$.

Il punto di solidificazione del cloruro talloso è dato da K. Mönkemeyer a 426° . Il punto di solidificazione del cloruro talloso usato risultò a 429° . Il diagramma che risulta dalle curve di raffreddamento è analogo al precedente; si rivela un composto decomponibile per fusione corrispondente alla formola $\text{CuCl} \cdot 2\text{TlCl}$. La sua temperatura di formazione è a 226° ; la miscela eutettica $\text{CuCl} - \text{CuCl} \cdot 3\text{TlCl}$ giace a 60 mol. % di CuCl e a 122° . Il gomito a questa temperatura nella curva di cristallizzazione primaria si nota, benchè debolmente a 47.5 mol. % di CuCl . Le durate del punto di arresto a 226° si riducono a zero a 7 mol. % di CuCl ; e così le durate eutettiche rispettivamente a 35 e a 97 mol. % di CuCl . Il composto $\text{CuCl} \cdot 2\text{TlCl}$ decomponibile alla fusione, dà cristalli misti coi due componenti ⁽²⁾.

Tanto in questo sistema, quanto nel sistema precedente, la composizione dei sali doppi $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ e $\text{CuCl} \cdot 2\text{TlCl}$ si può dedurre solamente dalla massima durata degli arresti spettanti alle loro temperature di formazione.

⁽¹⁾ G. Tamman, Zeitschr. f. Anorg. Chem. 45, 1905, 24.

⁽²⁾ R. Ruer, Metallographie, pag. 207, 1907.

TABELLA IV.

Molecole % di Cu Cl	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature del 1° arresto	Durate in secondi	Temperature d'arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	429	—	—	—	—
5.00	410	—	—	—	—
10.00	380	223	—	—	—
15.00	370	223	—	—	—
21.15	345	222	40	—	—
30.00	300	226	140	—	—
33.40	283	226	180	—	—
37.75	270	224	130	—	—
40.00	260	223	100	123	20
45.00	?	221	60	124	60
50.00	218	—	—	121	80
50.10	208	—	—	123	90
55.00	173	—	—	124	110
61.70	166	—	—	122	240
64.50	166	—	—	123	200
65.00	183	—	—	123	190
70.10	253	—	—	120	130
81.30	313	—	—	120	100
90.06	362	—	—	116	30
95.00	385	—	—	116	—
100.00	422	—	—	—	—

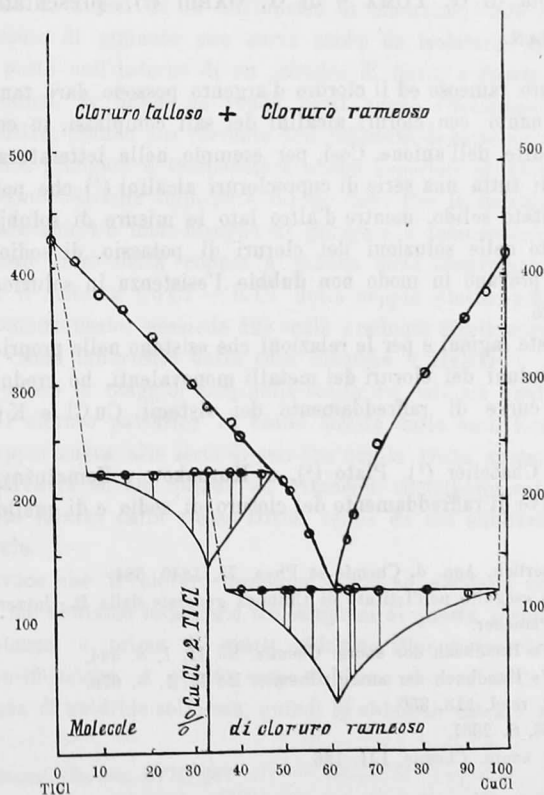


FIG. 4.

La esistenza di un sale doppio $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ era già nota; esso infatti preparato da Mitscherlich ⁽¹⁾ per via umida che gli attribuì la formola doppia $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{KCl}$; non era nota invece l'esistenza di un sale doppio $\text{CuCl} \cdot 2\text{TlCl}$.

CONCLUSIONI.

1) Il cloruro rameoso dà soluzioni solide in rapporti limitati coi cloruri degli omologhi della seconda metà del primo gruppo, sodio e argento;

2) dà sali doppi del tipo $\text{CuCl} \cdot 2\text{MCl}$ coi cloruri di potassio e di tallio monovalente. Col cloruro di tallio si formano inoltre cristalli misti entro limiti assai ristretti.

In complesso i risultati ottenuti, come già quelli avuti da Kurnakow e e Žemčuznyj coi cloruri alcalini, stanno in buon accordo colle relazioni già note fra gli elementi studiati e colla loro posizione nel sistema periodico.

Chimica. — *Sistemi binari dei cloruri di alcuni metalli monovalenti.* Nota di G. POMA e di G. GABBI ^(*), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il cloruro rameoso ed il cloruro d'argento possono dare tanto con acido cloridrico, quanto con cloruri alcalini dei sali complessi, in cui il metallo pesante fa parte dell'anione. Così, per esempio, nella letteratura si trova la descrizione di tutta una serie di cuprocloruri alcalini ⁽³⁾ che poterono essere isolati allo stato solido, mentre d'altro lato le misure di solubilità del cloruro d'argento nelle soluzioni dei cloruri di potassio, di sodio e d'ammonio ecc. ⁽⁴⁾ provano in modo non dubbio l'esistenza in soluzione, di clorosalini d'argento.

Per queste ragioni e per le relazioni che esistono nelle proprietà chimiche e fisiche di taluni dei cloruri dei metalli monovalenti, ho creduto opportuno studiare le curve di raffreddamento dei sistemi CuCl e KCl ; CuCl e AgCl .

Già Le Chatelier ⁽⁵⁾, Plato ⁽⁶⁾, e Kurnakow e Žemčuznyj ⁽⁷⁾ realizzarono le curve di raffreddamento del cloruro di sodio e di quello di potassio

⁽¹⁾ Mitscherlich, Ann. d. Chemie et Phys. 73, 1840, 384.

^(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma diretto da G. Plancher.

⁽³⁾ Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, Bd II, 1, S. 544.

⁽⁴⁾ Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, Bd II, 1, S. 679.

⁽⁵⁾ Compt. rend. 113, 350.

⁽⁶⁾ Ber. 36, S. 2357.

⁽⁷⁾ Ztschr. anorg. Chemie, LII, 186.