

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

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.

dimostrando la formazione, ad alta temperatura, di soluzioni solide dei due sali che, per raffreddamento, tornano a separarsi. Più tardi Žemcžužnyj ⁽¹⁾ eseguì un'analoga ricerca per il sistema AgCl e KCl giungendo ad escludere che dalla miscela dei due sali fusi si separino composti complessi solidi, come pure cristalli misti.

Il metodo da noi tenuto nell'eseguire la presente ricerca è essenzialmente il medesimo di quello seguito dagli autori prima citati; in una parte delle nostre misure ci siamo serviti di un fornellino di lamiera di ferro a doppia parete, avvolto in grosso strato di amianto. Nel tubo interno del fornellino suspendavamo, mediante un tappo di amianto, una larga provetta di vetro di Jena, chiusa a sua volta con un secondo tappo di amianto, attraverso al quale, per due fori, passavano il tubetto esterno di un pirometro Le Chatelier, ed una squadretta di vetro, adduttrice di un gas inerte. Il fornellino veniva riscaldato con le fiamme di una grossa Teclu. In tali condizioni però non ci riuscì agevole superare di molto la temperatura di 500°, per cui nella seconda parte del nostro lavoro ci siamo serviti di un piccolo fornello elettrico a resistenza, formato da un tubo di ferro, attorno al quale è avvolto un filo di nichel di un millimetro di diametro; tale filo è rivestito da un tessuto di amianto che serve anche da isolatore. Il tubo così avvolto, viene posto nell'interno di un cilindro di ferro, e fissato con silice in polvere finissima, la quale ne rende assai buono l'isolamento termico. Con tale dispositivo, usando una corrente dell'intensità di sette ampères circa, si può facilmente giungere a temperature anche superiori ai 1000°.

Le pile termoelettriche impiegate furono due: Per il sistema CuCl — AgCl, nel quale non v'è mai bisogno di giungere a temperatura superiore ai 500°, ci siamo valse della coppia a grande forza elettromotrice, rame-costantana, per il sistema CuCl — KCl della coppia platino-platino rodio.

Il galvanometro usato, possiede due scale graduate direttamente in temperature; esso venne fabbricato dalla casa Siemens & Halske.

Abbiamo messo la maggior cura nella scelta dei sali coi quali abbiamo sperimentato. Il cloruro potassico ci venne fornito dalla casa Kahlbaum di Berlino, esso apparteneva alle serie di sali che quella Ditta accompagna con certificato di garanzia ed era quindi da ritenersi sufficientemente puro. Il cloruro d'argento fornito dalla stessa Ditta, venne da noi analizzato con risultato favorevole.

È noto invece che il cloruro rameoso tende ad ossidarsi con estrema facilità; perciò noi abbiamo impiegato tre campioni di questa sostanza, aventi diverse provenienze, e prima di usarli abbiamo ritenuto necessario sottoporli ad una purificazione. A questo scopo abbiamo sospeso il CuCl in una soluzione acquosa di anidride solforosa, quindi lo abbiamo filtrato alla pompa

(1) Ztschr. anorg. Chemie, LVII, 267.

e lavato abbondantemente con acido acetico, alcool ed etere. La massa ancora imbibita di quest'ultimo solvente, venne introdotta in un pallone tenuto immerso in acqua bollente, e dopo averlo chiuso mediante un tappo di gomma munito di una squadretta, vi abbiamo praticato il vuoto. In questo modo ci fu possibile ottenere del cloruro rameoso perfettamente bianco, che essendo secco, si conservò indefinitamente.

I punti di fusione che abbiamo trovati per questi tre sali sono seguenti :

Ag Cl	451°
Cu Cl	415°
K Cl	759°

La temperatura di fusione del cloruro d'argento non risulta ben definita nella letteratura, poichè esistono fortissime discordanze fra i vari autori. Così essa è secondo Kohlrausch ⁽¹⁾ 487°, secondo Ehrhard ⁽²⁾ 490°, secondo O. H. Weber ⁽³⁾ 450° e secondo Zemežujnyj ⁽⁴⁾ 451°.

Le nostre ricerche danno risultati che stanno in accordo con quelli di questi ultimi autori. La temperatura di fusione del CuCl è secondo Carnelly ⁽⁵⁾ di 434° ± 4, quella trovata da noi è 415°; tale differenza non può però assolutamente essere imputata ad impurità, perchè i tre diversi campioni fondevano tutti alla stessa temperatura, benchè fossero di provenienze diverse. Se mai, la differenza potrà dipendere dal metodo di misura.

La temperatura di fusione del cloruro potassico è secondo Tamman ⁽⁶⁾ di 778°, secondo Zemežujnyj 790°, secondo Plato ⁽⁷⁾ 772° e secondo Ramsay e Eumorfopoulos ⁽⁸⁾ 762°. Il valore trovato da noi concorda sufficientemente con quest'ultimo; ad ogni modo anche qui può essere fatta l'osservazione precedente.

In causa dell'estrema ossidabilità del CuCl, tutte le fusioni da noi eseguite, vennero fatte in un'atmosfera di azoto.

Sistema CuCl — AgCl.

Come risulta dalla figura (A) annessa, la curva di raffreddamento in questo sistema è semplicissima. Nella seguente tabella sono raccolti i risultati da noi ottenuti.

⁽¹⁾ Ann. Ph. Chem. Wiedm. 17, 642.

⁽²⁾ Ann. Ph. Chem. Wiedm. 24, 215.

⁽³⁾ Ztschr. anorg. Chemie, 21, 305.

⁽⁴⁾ Loc. cit.

⁽⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 33, 273.

⁽⁶⁾ Zschr. anorg. Chemie, 43, 215.

⁽⁷⁾ Ztschr. physik Chemie, 55, 721.

⁽⁸⁾ Phil. Mag. 41, 360.

TABELLA I.

Percentuale in peso di AgCl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Temperatura eutettica	Durata dell'arresto in secondi
0	415°	—	—
4	410	—	—
6.66	400	—	—
10	395	—	—
12.5	388	240°	20"
13.3	385	245	30
25	359	250	200
37.5	324	250	320
45	300	250	400
50	279	250	460
55	260	250	520
62.5	270	250	460
67	295	250	400
75	335	250	280
85	385	250	180
90	405	250	76
93.33	415	—	—
97	435	—	—
100	451	—	—

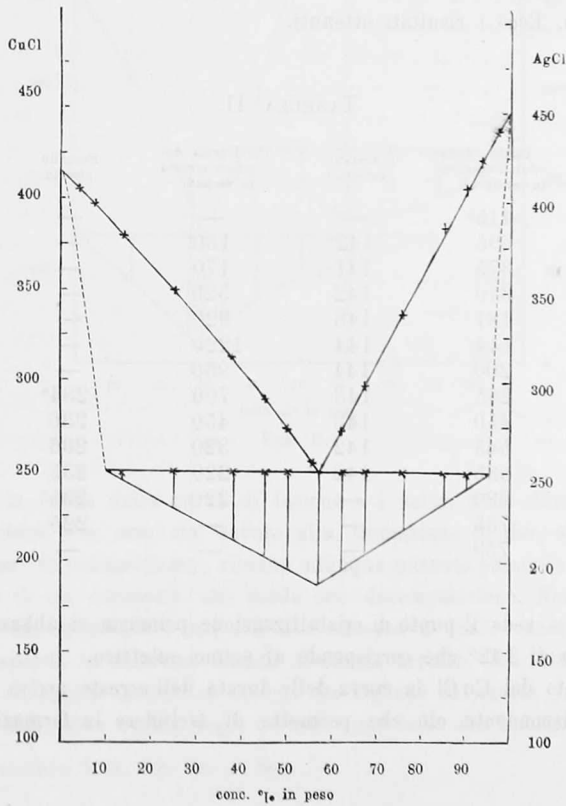


FIG. A.

Le temperature dei due primi arresti eutettici sono alquanto più basse di 250°, ciò che però alle estreme concentrazioni, si verifica abbastanza frequentemente. Il peso totale di ciascuna miscela, fu ordinariamente di 20 gr., ma quando le miscele erano rispetto ad uno dei due componenti, assai diluite, allo scopo di rendere più evidenti gli arresti eutettici, operammo con miscele del peso di 30 gr. Date le condizioni di ottimo isolamento termico in cui abbiamo lavorato, non è verosimile che ci siano sfuggiti arresti anche notevolmente piccoli; noi possiamo quindi concludere che mentre allo stato liquido CuCl e AgCl sono perfettamente miscibili, allo stato solido presentano una larghissima lacuna di solubilità, di cui possiamo calcolare per estrapolazione i limiti estremi. Dall'annessa figura appare evidente che dalla miscela fusa non si separa per raffreddamento nessun composto tra i due componenti.

Sistema CuCl — KCl.

In questo caso i fenomeni si presentano alquanto più complessi. Come risulta dall'annessa tabella, nelle curve di fusione si hanno talora due arresti e l'andamento della curva è quello caratteristico per i sistemi binari in cui, tra i due componenti, si forma un composto che si dissocia ad alta temperatura. Ecco i risultati ottenuti.

TABELLA II.

Percentuale in peso di KCl	Inizio della cristallizzazione in centigradi	Arresto eutettico	Durata del primo arresto in secondi	Secondo arresto	Durata del secondo arresto in secondi
0	415°	—	—	—	—
3	395	142°	130"	—	—
5	375	141	170	—	—
12	310	142	520	—	—
25	181	143	920	—	—
28	144	144	1220	—	—
33	200	144	960	—	—
40	285	143	700	234°	80"
50	450	143	450	236	200
60	545	142	320	236	300
70	635	142	220	235	290
80	690	—	220	235	290
90	735	—	—	225	123
100	759	—	—	—	—

Come si vede il punto di cristallizzazione primaria si abbassa sino alla temperatura di 142° che corrisponde al primo eutettico.

Dal lato del CuCl la curva delle durate dell'arresto arriva sino all'ordinata corrispondente, ciò che permette di escludere la formazione di cri-

stalli misti. Al di là della concentrazione corrispondente all'eutettico, la curva per quantità maggiori di KCl sale rapidamente. Intorno alla temperatura di 236° per tutte le concentrazioni superiori al 38 % in peso di KCl, si nota, nelle curve di raffreddamento, un altro arresto.

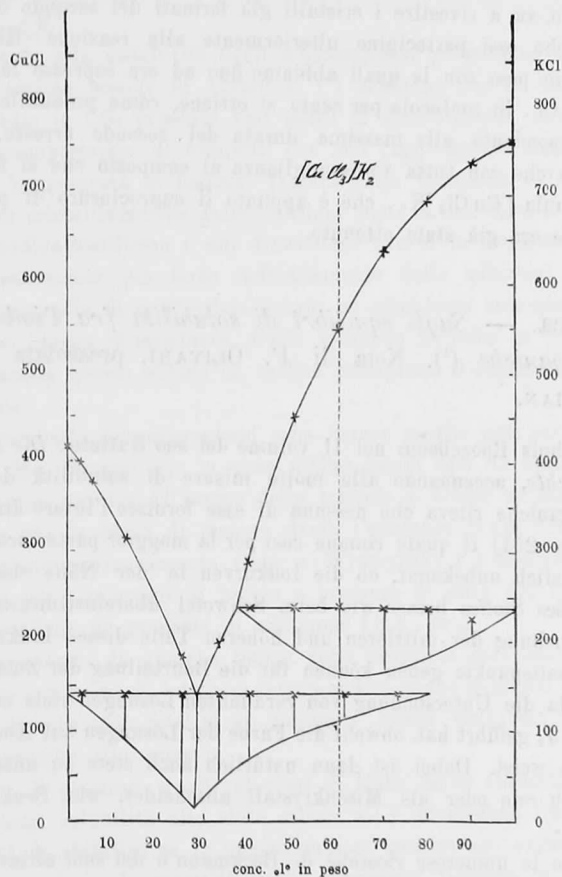


FIG. B.

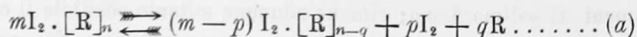
Data la forma della curva di fusione e i valori delle durate d'arresto, deve escludersi che esso sia dovuto alla formazione di due strati liquidi o a fenomeni di polimorfismo; rimane adunque soltanto possibile il caso della formazione di un composto, che fonde con decomposizione. Noi non siamo stati in grado di stabilire con assoluta certezza a quale concentrazione di KCl corrisponda la massima durata di questo arresto. Con tutta probabilità però, essa si aggira intorno al 60 %. La ragione di questa incertezza sta nella non sufficiente durata degli arresti e nel fatto che l'eutettico che cor-

risponde a 142°, si perde sicuramente solo in vicinanza dell' 80 % circa. È noto infatti che nel caso teorico l'orizzontale dell'eutettico dovrebbe arrestarsi in corrispondenza alla massima durata del secondo arresto, ciò però assai spesso non si verifica, poichè il composto che si separa all'atto del congelamento, va a rivestire i cristalli già formati del secondo componente, impedendo che essi partecipino ulteriormente alla reazione. Riducendo le percentuali in peso con le quali abbiamo fino ad ora espresso la concentrazione del KCl, in molecole per cento si ottiene, come probabile concentrazione corrispondente alla massima durata del secondo arresto, il 66 %. Ciò significa che con tutta verosomiglianza al composto che si forma, compete la formula $[\text{CuCl}_2]_2\text{K}_2$, che è appunto il cuprocloruro di potassio che per altre vie era già stato ottenuto.

Chimica. — *Sugli equilibri di solubilità fra l'iodio e le sostanze organiche* (1). Nota di F. OLIVARI, preesotata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Bakhuis Roozeboom nel II volume del suo trattato: *Die heterogenen Gleichgewichte*, accennando alle molte misure di solubilità dell'iodio in sostanze organiche rileva che nessuna di esse fornisce l'intero diagramma di equilibrio (p. 251) il quale rimane così per la maggior parte incognito. « Es ist also gänzlich unbekannt, ob die Iodkurven in der Nähe des Schmelzpunktes dieses Stoffes besser wie beim Schwefel übereinstimmen. Die weitere Untersuchung der mittleren und höheren Teile dieser Iodkurven wurde weitere Anhaltspunkte geben können für die Beurteilung der Zustände dieser Lösungen, da die Untersuchung von verdünnten Lösungen stets zu der Molekulargrösse J_2 geführt hat, obwohl die Farbe der Lösungen auf Kompliziertere Verhältnisse weist. Dabei ist dann natürlich auch stets zu untersuchen, ob das Jod sich rein oder als Mischkrystall abscheidet, wie Beckmann beim C_6H_6 fand ».

Secondo le numerose ricerche di Beckmann e dei suoi allievi, il diverso colore delle soluzioni iodiche nei solventi organici deve essere attribuito alla formazione di composti di addizione del tipo degli idrati $m\text{I}_2 \cdot [\text{R}]_n$ — in cui R indica la molecola organica — i quali nella fase liquida sono in equilibrio di dissociazione (termolitica) coi componenti:



Nulla si può dire di preciso intorno alla loro complessità: senza dubbio essa deve dipendere dalle condizioni sperimentali (temperatura, diluizione)

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.