

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

davvero considerarsi come infecondo per la scienza, alla quale invece, anche all'infuori del copioso materiale sperimentale che l'accompagna, mi pare che porti in ogni caso un utile contributo. Per chi esamini le numerose tabelle numeriche contenute nel lavoro in questione, la costanza quasi completa dell' A , o la sua regolarissima variazione con la composizione dei miscugli non può apparire che assai degna di nota: se anche dobbiamo formarci la convinzione che essa è dovuta essenzialmente ad una compensazione algebrica delle diverse grandezze variabili, bisogna convenire che, come compensazione algebrica, è ben riuscita. Io penso perciò che le formule dello Schwerns potranno in ogni caso servire come *formule di interpolazione* per calcolare, da pochi indici di rifrazione di una serie di miscugli di cui si conoscano tutte le densità, gli indici rimanenti, o, viceversa, dagli indici e poche densità, le densità rimanenti.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di metalli monovalenti* ⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per la conoscenza completa dei rapporti di isomorfismo fra i sali dei vari elementi e della loro eventuale tendenza a combinarsi fra loro, è importante conoscere il loro comportamento alla solidificazione delle miscele binarie, quale può essere dedotto dall'analisi termica.

Io mi sono proposto di esaminare a fondo le relazioni fra i cloruri degli elementi monovalenti ed ho preso in considerazione precisamente i cloruri dei seguenti sette elementi: litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (taloso). Delle 21 coppie binarie che si possono ottenere, sei furono già studiate da Kurnakow ⁽²⁾ e Žemcžuzny ⁽³⁾ e precisamente quelle fra i cloruri alcalini; inoltre da Žemcžuzny ⁽⁴⁾ fu studiata la coppia AgCl-KCl.

Altre quattro coppie e precisamente NaCl-CuCl, AgCl-CuCl, KCl-CuCl, TlCl-CuCl furono studiate da me, e i risultati relativi furono esposti in una Nota già comunicata a questa Accademia.

Contemporaneamente a me G. Poma e Gabbi ⁽⁵⁾ hanno pubblicato osservazioni fatte sui sistemi AgCl-CuCl, KCl-CuCl, e subito dopo P. De-Cesaris ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 52, 1907, 186.

⁽³⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 65, 1910, 403.

⁽⁴⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 57, 1908, 266.

⁽⁵⁾ R. Accad. dei Lincei [5] 20-464.

⁽⁶⁾ Id. Id. [5] 20-597.

ha riferito esperienze su quelli NaCl-CuCl, AgCl-CuCl, KCl-CuCl. I risultati di questi signori concordano completamente coi miei, salvo le piccole differenze quasi inevitabili sui valori assoluti di alcune temperature.

La circostanza che diversi sperimentatori hanno trattato contemporaneamente lo stesso soggetto che io sto studiando mi obbliga a render noti senza ritardo i risultati delle mie esperienze ulteriori.

Riferisco in questa Nota sul comportamento delle tre coppie AgCl-NaCl, LiCl-CuCl, LiCl-AgCl.

Delle 21 coppie accennate rimangono le sette CuCl-RbCl, KCl-TlCl, AgCl-TlCl, AgCl-RbCl, TlCl-RbCl, LiCl-TlCl, che sto ora studiando e su cui riferirò fra breve.

Quando il lavoro sperimentale era già terminato apparve un lavoro di W. Botta ⁽¹⁾ in cui sono esposti i risultati ottenuti pure per via termica per le miscele di cloruro sodico e cloruro di argento. I risultati sono concordanti perfettamente con quelli da me ottenuti, se si eccettua qualche differenza nei punti di solidificazione dei componenti.

Secondo questo sperimentatore il punto di solidificazione del cloruro sodico giace a 792°, e quello del cloruro d'argento a 460°; dalle mie esperienze (v. tabella) questi punti risultarono rispettivamente a 806° e 455°.

Dei punti di solidificazione dei singoli componenti, all'infuori di quello del cloruro di litio, venne già detto nella Nota a questa precedente. Il punto di fusione del cloruro di litio è dato da Žemežuzny e Rambach (loc. cit.) a 614°, e da Carnelley ⁽²⁾ a 602°. Il cloruro di litio anidro preparato dal cloruro di litio idrato per riscaldamento in capsula di platino fino a completa perdita di acqua reagisce debolmente alcalino; prima però di usarlo venne posto in una storta di vetro infusibile e riscaldato di nuovo in corrente di acido cloridrico gassoso e secco; l'alcalinità dopo questo trattamento scompare, ma dopo fusione, benchè assai debolmente ricompare.

Il punto di fusione del cloruro di litio così ottenuto giace a 602°. Per tutti i sistemi venne usato il solito metodo di fusione e di raffreddamento.

Le miscele vennero fuse parte in provette di vetro infusibile e parte in provette di porcellana ed in forno elettrico.

Per la determinazione delle temperature venne sempre usato un termoelemento Pt — Pt + Rh ed un galvanometro Siemens ed Halske. Vennero sempre usati dieci grammi di miscela.

⁽¹⁾ Centralblatt. f. Min. Geol. u. Pal., 1911, 5, 138.

⁽²⁾ Carnelley, Journal Chem. Soc. (1876), 489.

1. *Il sistema NaCl-AgCl.*

W. Botta (loc. cit.) dà solo l'inizio di cristallizzazione delle miscele fuse; col sistema di raffreddamento da me usato l'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per poterne cogliere il fine.

Le temperature di cristallizzazione delle miscele fuse dei due componenti stanno tra i loro punti di solidificazione originando una serie continua di cristalli misti il cui intervallo di cristallizzazione è assai largo. L'andamento delle curve relative è mostrato dalla fig. 1.

TABELLA 1^a.

Mol. % Ag Cl	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
00	806°	—	—
10	770	730°	40°
20	748	680	68
30	708	640	68
40	670	580	90
50	640	520	120
60	610	490	120
65	580	482	98
70	565	476	89
75	530	470	60
80	520	465	55
85	505	461	44
90	490	460	30
95	470	457	13
100	455	—	—

Notevole è il fatto che le miscele di nitrato di argento e di sodio (¹) danno due specie di cristalli misti.

2. *Il sistema AgCl-LiCl.*

Anche in questo sistema i punti di solidificazione delle varie miscele sono intermedi a quelli dei componenti; tuttavia dalle curve di raffreddamento risulta un diagramma ben diverso. Alla concentrazione di 73 circa mol. % di AgCl si ha nella curva di cristallizzazione primaria un debole gomito e le miscele da oltre 12 a 73 mol. % di AgCl danno oltre all'arresto di prima cristallizzazione un arresto a 469° che ha il suo massimo di durata a 50 mol. % di AgCl, e che si rende nullo rispettivamente a 12 e

(¹) D. U. Hissink, Zeitsch. f. phys. Chem. 32, 1900, 537.

a 73 mol. %; inoltre da 50 mol. % a 73 mol. % si ha un intervallo di cristallizzazione, che ha il suo punto di partenza dal punto a 469°. In definitiva tra queste concentrazioni la curva di raffreddamento delle miscele fuse è caratteristica del tipo IV di Roozeboom. Si rivela cioè una lacuna di mi-

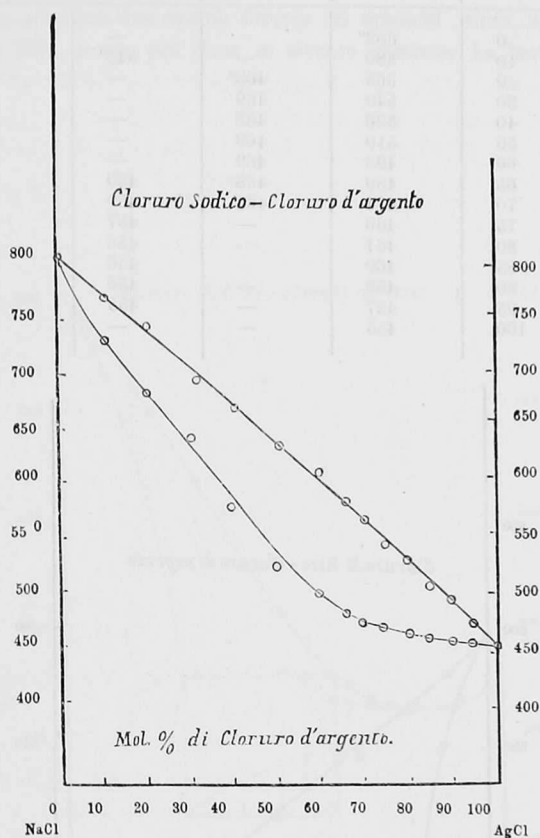


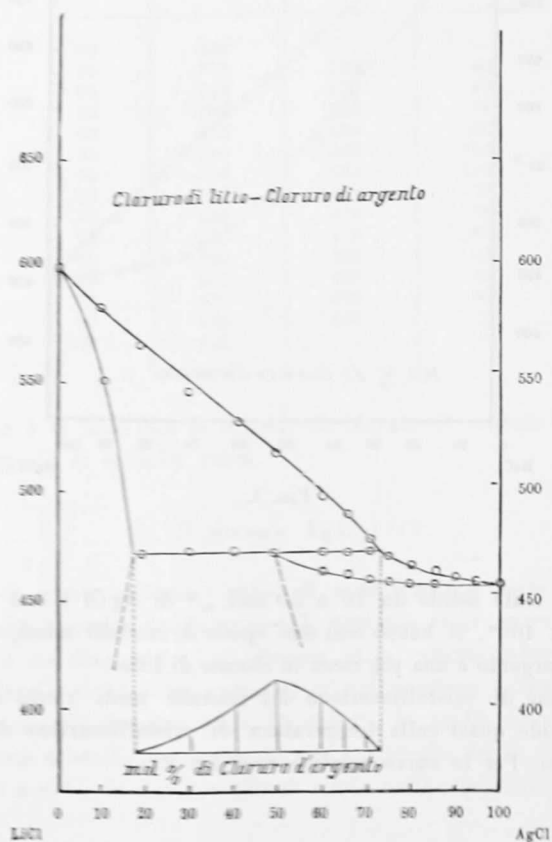
FIG. 1.

scibilità allo stato solido da 16 a 50 mol. % di AgCl il cui punto di arresto giace a 469°, si hanno così due specie di cristalli misti, una più ricca in cloruro di argento e una più ricca in cloruro di litio.

Il termine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro di argento coincide quasi colla temperatura di cristallizzazione del cloruro di argento stesso. Per le curve relative vedi fig. 2.

TABELLA 2^a.

Mol. % Ag Cl	Inizio della cristallizz.	2° arresto	Fine della cristallizz.	Durata del 2° arresto
0	602°	—	—	—
10	580	—	548°	—
20	565	468°	—	—
30	540	469	—	30'
40	526	468	—	50
50	510	469	—	80
60	493	469	—	60
65	480	468	460	40
70	474	468	459	20
75	466	—	457	—
80	461	—	456	—
85	460	—	456	—
90	459	—	456	—
95	457	—	455	—
100	455	—	—	—



3. Il sistema CuCl-LiCl.

Questo sistema è analogo al precedente.

Si hanno adunque due specie diverse di cristalli misti, una più ricca in cloruro di litio, e una più ricca in cloruro rameoso. La lacuna di mischi-

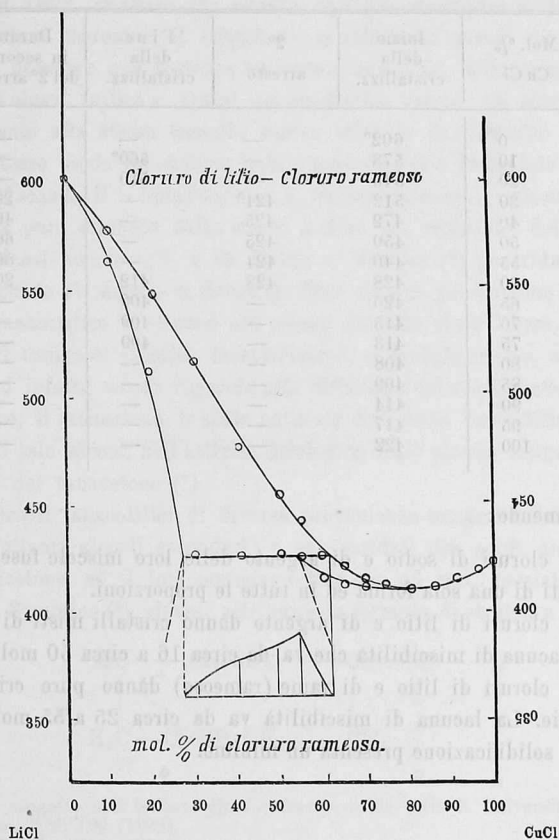


FIG. 3.

bilità allo stato solido va da 25 a 55 mol. % di CuCl, l'arresto che le spetta giace a 424° e si annulla a 25 e 62 mol. % avendo il suo massimo di durata a 55 mol. %.

I cristalli misti ricchi in cloruro rameoso presentano un minimo che giace circa a 80 mol. % di cloruro rameoso.

Un caso identico venne per la prima volta ottenuto, per miscela di sali, da G. Bruni e D. Meneghini ⁽¹⁾ nel sistema nitrato-nitrito sodico. Non fu possibile cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione dei cristalli misti, oltre il minimo, cioè assai ricchi in cloruro rameoso; quindi nella seguente tabella e nella figura 3, sono dati solamente i loro inizi di cristallizzazione.

TABELLA 3^a.

Mol. % Cu Cl	Inizio della cristallizz.	2° arresto	Fine della cristallizz.	Durate in secondi del 2° arresto
0	602°	—	—	—
10	573	—	560°	—
20	546	—	510	—
30	512	424°	—	20''
40	472	425	—	40
50	450	425	—	60
55	440	424	—	80
60	428	423	412	20
65	420	—	409	—
70	415	—	409	—
75	413	—	409	—
80	408	—	—	—
85	409	—	—	—
90	414	—	—	—
95	417	—	—	—
100	422	—	—	—

Riassumendo:

1. I cloruri di sodio e di argento delle loro miscele fuse depositano cristalli misti di una sola forma ed in tutte le proporzioni.

2. I cloruri di litio e di argento danno cristalli misti di due specie. Esiste una lacuna di miscibilità che va da circa 16 a circa 50 mol. % Ag Cl.

3. I cloruri di litio e di rame (rameoso) danno pure cristalli misti di due specie. La lacuna di miscibilità va da circa 25 a 55 mol. %, Cu Cl. La curva di solidificazione presenta un minimo.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi bivalenti.* Nota di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Gazz. Chim. Ital., 40, 1, pag. 682, e Zeitsch. f. anorg. Chemie, 64, 1909, 193.