

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide, in rapporto colla temperatura.* Nota I. di M. AMADORI e G. PAMPANINI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

INTRODUZIONE. — È noto da tempo che la capacità delle sostanze di dare fra loro soluzioni solide è, a parità di altre condizioni, dipendente dalla temperatura, e cresce col crescere di questa ⁽²⁾. Per alcune coppie di sostanze è noto che mentre esse dalle loro miscele fuse danno cristalli misti in tutti i rapporti od in rapporti larghissimi, dalle loro soluzioni acquose cristallizzano pure o quasi; i cristalli misti formati ad alta temperatura si scindono per raffreddamento lento e possono essere portati a bassa temperatura solo in istato labile. Particolarmente ben studiate sotto questo punto di vista sono state le tre coppie cloruro sodico - cloruro potassico, bromuro sodico - bromuro potassico e ioduro sodico - ioduro potassico da Kurnakow e Žemežučnij ⁽³⁾ e la coppia nitrito sodico - nitrato sodico da Bruni e Meneghini ⁽⁴⁾.

Mancano però finora studi sistematici su tale argomento la cui importanza non ha bisogno di esser dimostrata.

Il presente lavoro si propone di studiare le condizioni di miscibilità allo stato solido dei tre sali KCl, KBr e KI dalle loro miscele binare fuse e dalle loro soluzioni acquose miste. Tali sali si prestano bene per il loro grado di isomorfismo e per il fatto che dall'acqua cristallizzano anidri.

Vennero studiate le tre coppie KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI valendosi del metodo dell'analisi termica per le alte temperature, del metodo della solubilità per le basse temperature.

Questi tre sistemi erano già stati studiati per fusione da Ruff e Plato ⁽⁵⁾, ma in modo incompleto, prendendo solo in considerazione le temperature d'inizio di cristallizzazione, senza curarsi della natura dei cristalli che si separano e dei fenomeni che avvengono durante la cristallizzazione e il raffreddamento successivo. Esperienze sommarie furono compiute in modo analogo da Le Chatelier per la coppia cloruro-ioduro ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Vedi p. es.: Tammann, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 53, 446 (1907); Bruni, *Feste Lösungen und Isomorfismus* Leipzig 1908, pp. 55 e 117.

⁽³⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.*, 52, 186 (1907).

⁽⁴⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.*, 64, 193 (1909).

⁽⁵⁾ *Berichte*, 36, 2357 (1903).

⁽⁶⁾ *C. R.* 118, 350 (1894).

A bassa temperatura solo per il primo sistema Fock ⁽¹⁾ aveva fatto una serie completa di esperienze di solubilità; per gli altri due sistemi si limitò a esperienze sommarie, più che altro di natura qualitativa.

Non privo di interesse appariva quindi lo studio razionale della miscibilità di queste tre coppie di sali ad alta ed a bassa temperatura. In questa prima Nota sono esposte le ricerche eseguite riguardo al comportamento delle loro miscele binarie a bassa temperatura e ai loro rapporti di solubilità in acqua.

I. Ricerche di solubilità. — In base ai principî esposti da B. Roozeboom ⁽²⁾ abbiamo studiato per ciascuna coppia di sali la composizione di varie soluzioni e dei cristalli con esse in equilibrio. Quantità in proporzioni variabili dei due sali, tali da formare circa 50 cc. di soluzione, venivano sciolte in piccole bevute della capacità di 75 cc. nella quantità sufficiente di acqua e quindi evaporate a lieve calore fino a incipiente cristallizzazione. Le bevute venivano poste allora in un grande termostato di Ostwald tenuto a 25° e agitate continuamente per 15-20 giorni in modo che si stabilisse perfetto equilibrio tra la soluzione e i cristalli al fondo. Di ogni soluzione prelevavamo circa 5 cc. Il peso della soluzione ed il peso del residuo secco a 140° ci davano il peso dell'acqua solvente e il peso della quantità totale dei due sali sciolti. Si procedeva quindi all'analisi del residuo d'evaporazione. Analogamente venivano analizzati i cristalli di fondo dopo averli separati dall'acqua madre per filtrazione alla pompa, e lavati rapidamente 4-5 volte per allontanare l'acqua madre.

Per tutte le soluzioni e per tutti i cristalli di fondo venne sempre eseguita l'analisi indiretta titolando gli alogeni con il metodo di Volhard su una parte aliquota. Quando questo metodo non sembrava sufficiente, specialmente quando la quantità dell'un sale era in eccesso rilevante rispetto all'altro, si ricorse ad altri metodi diretti di determinazione, come verrà indicato per ogni singolo caso. I dettagli analitici verranno esposti altrove.

La solubilità dei sali puri in acqua, in 100 gr. acqua a 25°:

| | | | | |
|-----|-----------|---|---------|-------|
| KCl | gr. 36.12 | ; | mgr mol | 484.2 |
| KBr | " 68.47 | ; | " | 574.8 |
| KI | " 149.26 | ; | " | 898.4 |

è in buon accordo con i valori che si ottengono interpolando le solubilità a 20° e a 30° ⁽³⁾: la solubilità del cloruro potassico a 25° secondo Van 't Hoff e Meyerhoffer ⁽⁴⁾ è 488 mgr mol (= 36.38 gr.) in 100 gr. d'acqua, secondo Jänecke ⁽⁵⁾ 35.5 gr. (= 476 mgr mol.): il nostro valore è intermedio.

⁽¹⁾ Zeitschr. f. Krystall., 28, 358 (1897).

⁽²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem., 8, 504 (1891).

⁽³⁾ Landolt Börnstein Tabellen, 3^a edizione, pp. 543, 542, 545.

⁽⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem., 49, 315 (1904).

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 2 (1911).

1. KCl-KBr.

I dati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

$t = 25^\circ$

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua | | | | Concentrazioni in peso | | Concentrazioni molecolari | |
|--------|--------------------------------|-------|---------------|-------|------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| | grammi | | mgr. molecole | | % KCl | | % KCl | |
| | KCl | KBr | KCl | KBr | Soluzione | Cristalli | Soluzione | Cristalli |
| 1 | 0.00 | 68.47 | 0.0 | 574.8 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 2 | 5.43 | 62.26 | 72.8 | 522.7 | 8.01 | 3.90 | 12.21 | 6.08 |
| 3 | 8.46 | 58.50 | 110.8 | 491.2 | 12.64 | 8.30 | 18.76 | 12.63 |
| 4 | 12.48 | 52.45 | 167.3 | 440.3 | 19.23 | 13.09 | 27.53 | 19.38 |
| 5 | 17.17 | 45.42 | 230.2 | 381.4 | 27.44 | 23.02 | 37.65 | 32.32 |
| 6 | 20.18 | 40.53 | 270.5 | 340.2 | 33.24 | 44.77 | 44.30 | 56.42 |
| 7 | 21.23 | 38.70 | 284.6 | 324.9 | 35.43 | 50.93 | 46.70 | 62.36 |
| 8 | 24.21 | 31.53 | 324.5 | 264.7 | 43.33 | 74.43 | 54.97 | 82.29 |
| 9 | 25.88 | 26.62 | 346.9 | 223.5 | 49.29 | 80.98 | 60.81 | 87.20 |
| 10 | 31.02 | 12.94 | 415.8 | 108.8 | 70.56 | 92.48 | 79.28 | 95.16 |
| 11 | 36.12 | 0.00 | 484.2 | 0.0 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

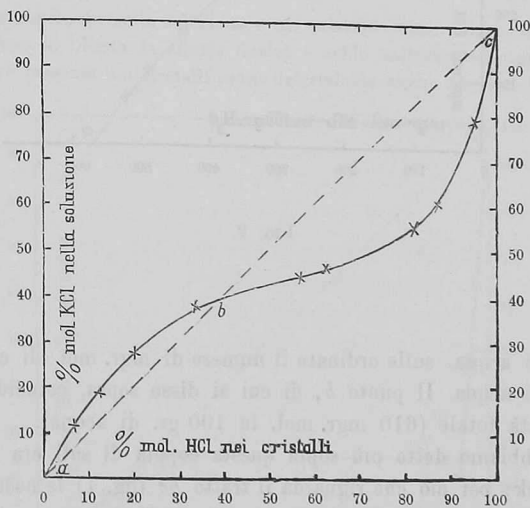


FIG. 1.

La figura 1 rappresenta graficamente la relazione tra la composizione nella soluzione e quella dei cristalli con essa in equilibrio: sull'asse delle ascisse è riportato il % molecolare di cloruro nei cristalli, sull'asse delle ordinate il % molecolare di cloruro presente nella quantità totale di sostanza sciolta. La curva che ne risulta è continua, quindi già a 25° la miscibilità

dei due sali è completa. Parte della curva giace a sinistra, parte a destra della diagonale che viene tagliata a una concentrazione di 40 mol. % di KCl nei cristalli e nella soluzione: solo in questo punto *b* cristalli e soluzione hanno uguale rapporto tra cloruro e bromuro; al disotto di esso la soluzione rispetto ai cristalli è più ricca di cloruro, al disopra sono più ricchi in cloruro i cristalli.

Nella figura 2 è descritta l'isoterma di solubilità a 25° della coppia KCl-KBr. Sulle ascisse è riportato il numero di mgr. mol. di bromuro sciolte

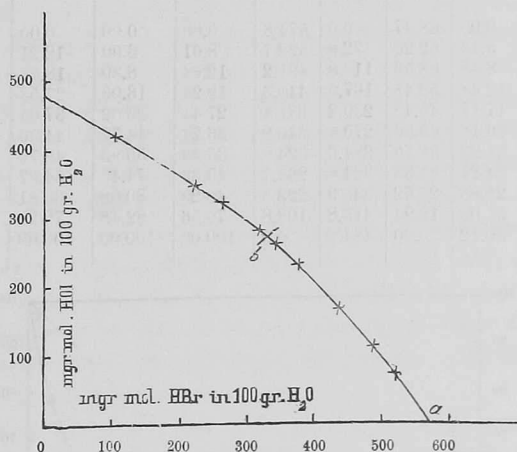


FIG. 2.

in 100 gr. di acqua, sulle ordinate il numero di mgr. mol. di cloruro sciolte in 100 gr. di acqua. Il punto *b*, di cui si disse sopra, coincide colla massima solubilità totale (610 mgr. mol. in 100 gr. di acqua).

Come abbiamo detto più sopra questa coppia di sali era già stata studiata da Fock: per ciò che riguarda il tratto *bc* (fig. 1) le nostre esperienze e le nostre conclusioni accordano con quelle di Fock: non crediamo al contrario giustificato il riserbo di Fock circa l'esistenza di soluzioni solide per concentrazioni da 0 a 8 mol. % di cloruro non avendo egli potuto preparare cristalli aventi una concentrazione inferiore a 8 mol. % di cloruro. Dalle presenti ricerche risulta che da noi vennero già ottenuti cristalli con minor contenuto di cloruro (6 mol. %) e che la curva lascia prevedere in modo non dubbio il suo prolungamento fino a 0 mol. %.

2. KBr-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente:

$t = 25^\circ$

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua | | | | Concentrazioni in peso % KCl | | Concentrazioni molecolari KCl % | |
|--------|--------------------------------|--------|---------------|-------|---------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|
| | grammi | | mgr. molecole | | Soluzione | Cristalli | Soluzione | Cristalli |
| | KCl | KI | KCl | KI | | | | |
| 1 | 0.00 | 149.26 | 0.0 | 898.4 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 2 | 18.54 | 130.61 | 155.7 | 786.2 | 12.43 | 11.21 | 16.52 | 14.98 |
| 3(*) | 21.88 | 127.31 | 183.7 | 766.3 | 14.67 | 14.17 | 19.34 | 18.72 |
| 4 | 22.15 | 127.10 | 186.0 | 756.1 | 14.84 | 13.77 | 19.56 | 18.22 |
| 5 | 29.62 | 119.00 | 248.7 | 716.4 | 19.93 | 25.72 | 25.77 | 32.57 |
| 6(*) | 29.72 | 120.23 | 249.5 | 723.5 | 19.82 | 20.65 | 25.64 | 26.63 |
| 7 | 30.25 | 119.20 | 251.0 | 716.6 | 19.90 | 57.45 | 25.73 | 65.32 |
| 8 | 30.08 | 119.52 | 252.5 | 719.3 | 20.12 | 86.95 | 25.98 | 90.28 |
| 9(**) | 34.14 | 95.36 | 286.6 | 574.0 | 26.36 | 93.23 | 33.79 | 95.05 |
| 10(**) | 41.34 | 67.62 | 347.1 | 407.1 | 37.94 | 94.28 | 46.02 | 95.84 |
| 11(**) | 42.32 | 66.63 | 355.3 | 401.1 | 38.84 | 94.98 | 46.96 | 96.35 |
| 12(**) | 53.21 | 35.92 | 446.7 | 216.2 | 59.74 | 96.30 | 67.42 | 97.32 |
| 13 | 68.47 | 0.00 | 574.8 | 0.0 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

(*) L'ioduro contenuto nella soluzione e nei cristalli venne anche determinato titolando l'iodio messo in libertà da allume ferrico e acido solforico concentrato.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche con il metodo precedente.

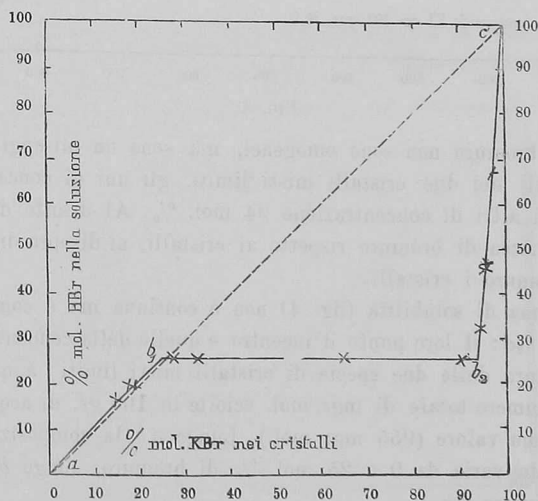


Fig. 3.

La fig. 3 rappresenta graficamente la relazione fra la composizione dei cristalli e quella della soluzione. La curva non è continua e si mantiene

parallela all'asse delle ordinate per concentrazioni da 25 a 94 mol. % di bromuro nei cristalli: quando la composizione dei cristalli varia entro questi limiti, il rapporto tra i due sali nella soluzione si mantiene costante (26 mol. % di bromuro), mentre quando la composizione dei cristalli varia da 0 a 25 e da 94 a 100 mol. % di bromuro a ogni composizione dei cristalli corrisponde un diverso rapporto nella soluzione. Ciò indica che la miscibilità allo stato solido presenta una lacuna nell'intervallo suddetto $b_1 b_2$. I cristalli al fondo che presentano una composizione intermedia tra 25 e 94

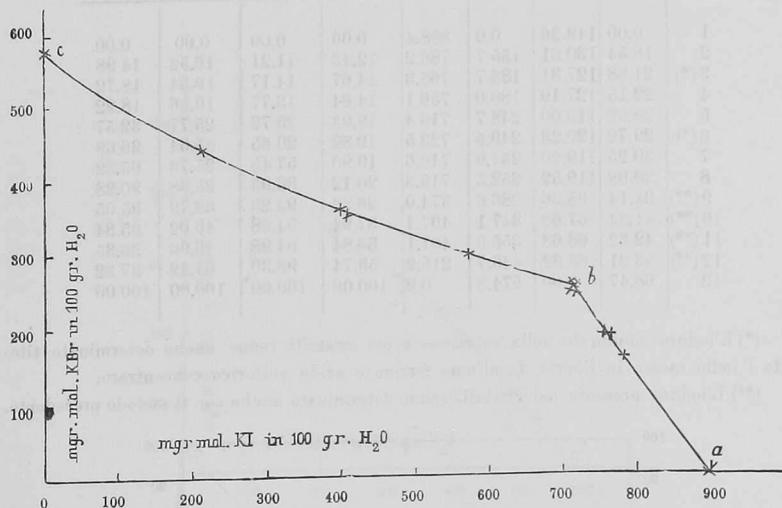


FIG. 4.

mol. % di bromuro non sono omogenei, ma sono un miscuglio in proporzioni variabili dei due cristalli misti limiti, gli uni di concentrazione 25 mol. %, gli altri di concentrazione 94 mol. %. Al disotto di b_1 la soluzione è più ricca di bromuro rispetto ai cristalli, al disopra di b_2 sono più ricchi in bromuro i cristalli.

L'isoterma di solubilità (fig. 4) non è continua ma è composta di due curve ab_1 e b_2d : il loro punto d'incontro è quello della concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti limiti: a questa concentrazione il numero totale di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua raggiunge il suo massimo valore (955 mgr. mol.). Lungo ab la composizione dei cristalli al fondo varia da 0 a 25 mol. % di bromuro, lungo bc da 0 a 6 mol. % di ioduro ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Secondo Fock la miscibilità tra bromuro e ioduro avrebbe luogo per concentrazioni da 0 a 38% (corr. a 46 mol. %) di bromuro; la miscibilità tra cloruro e ioduro sarebbe nulla: i risultati di Fock possono trovar spiegazione nel non aver egli fatto lo studio completo dei due sistemi.

3. KCl-KI.

Per i risultati d'analisi vedasi la tabella seguente.

$t = 25^{\circ}$

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua | | | | Concentrazioni in peso | | Concentrazioni molecolari | |
|--------|--------------------------------|--------|---------------|-------|------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| | grammi | | mgr. molecole | | % KCl | | % KCl | |
| | KCl | KI | KCl | KI | Soluzione | Cristalli | Soluzione | Cristalli |
| 1 | 0.00 | 149.26 | 0.0 | 898.5 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 2(*) | 4.06 | 144.03 | 54.4 | 866.8 | 2.74 | circa 1 | 5.90 | circa 2.2 |
| 3(*) | 4.51 | 142.01 | 60.4 | 854.9 | 3.08 | 1.64 | 6.61 | 3.57 |
| 4(*) | 7.63 | 137.79 | 102.3 | 829.5 | 5.25 | 2.23 | 10.96 | 4.83 |
| 5(*) | 11.36 | 132.60 | 152.3 | 798.3 | 7.88 | 41.94 | 16.02 | 61.67 |
| 6 | 11.61 | 133.02 | 155.7 | 800.9 | 8.00 | 18.32 | 16.27 | 33.31 |
| 7 | 11.74 | 133.90 | 157.4 | 806.0 | 8.05 | 93.86 | 16.34 | 97.15 |
| 8(**) | 15.10 | 105.91 | 202.4 | 637.6 | 12.48 | 98.37 | 24.10 | 99.24 |
| 9(**) | 19.64 | 68.22 | 263.3 | 410.7 | 22.35 | 98.58 | 39.06 | 99.41 |
| 10(**) | 23.75 | 43.89 | 318.4 | 264.2 | 34.59 | 98.81 | 54.08 | 99.46 |
| 11(**) | 29.56 | 23.83 | 396.2 | 143.4 | 55.36 | 99.20 | 73.42 | 99.64 |
| 12(**) | 31.38 | 14.83 | 420.0 | 89.2 | 67.86 | 99.30 | 82.47 | 99.69 |
| 13 | 33.65 | 7.11 | 451.1 | 42.8 | 82.56 | 99.75 | 91.33 | 99.88 |
| 14 | 36.12 | 0.00 | 484.2 | 0.0 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

(*) Il cloruro presente nei cristalli e nella soluzione venne anche determinato (qualitativamente per l'esperienza Nr. 2) come sale d'argento dopo scomposizione dell'ioduro con nitrito sodico.

(**) L'ioduro presente nei cristalli venne determinato anche per scomposizione con allume ferrico e acido solforico concentrato.

Le figure 5 e 6 rappresentano rispettivamente la relazione tra la composizione dei cristalli e della soluzione, e la isoterma di solubilità a 25°.

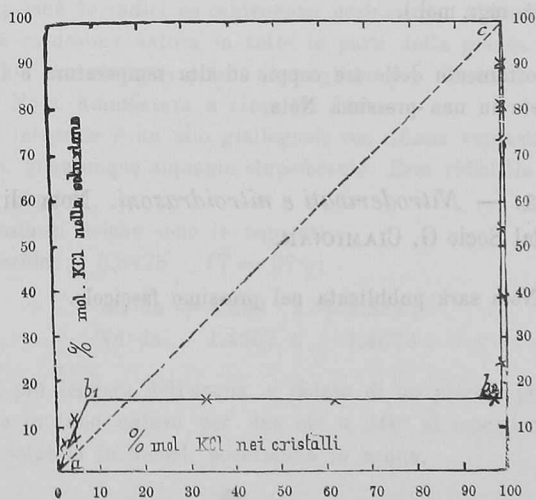


FIG. 5.

L'andamento generale è analogo a quello del sistema precedente. Per questa coppia di sali la solubilità allo stato solido è assai più limitata, cioè da 0 a 7 mol. % di cloruro e da 0 a 1 mol. % di ioduro. La concentrazione della soluzione satura delle due specie di cristalli misti è di 16 mol. % di

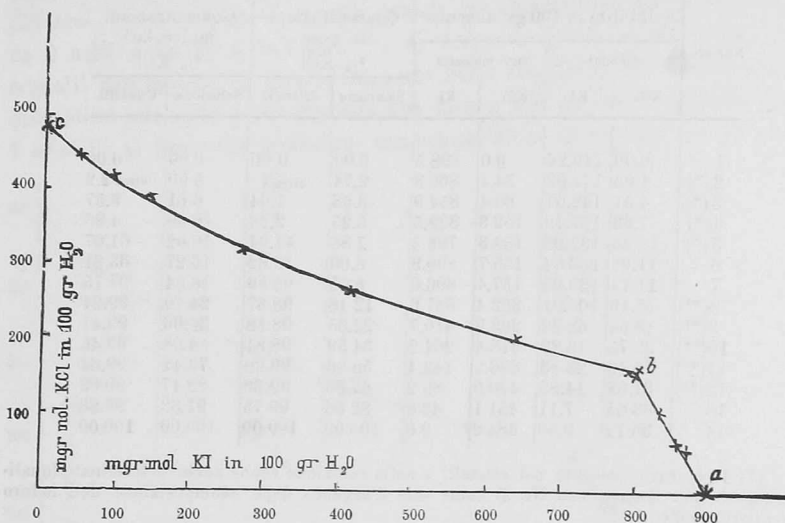


FIG. 6.

cloruro e corrisponde a un numero massimo di mgr. mol. sciolte in 100 gr. di acqua (945 mgr. mol.).

Il comportamento delle tre coppie ad alta temperatura e le conclusioni saranno espone in una prossima Nota.

Chimica. — *Nitroderivati e nitroidrazoni*. Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.