

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 — *Analisi termica di miscele binarie di cloruro di calcio con cloruri di altri elementi bivalenti* ⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Poco tempo fa in una Nota presentata a quest'Accademia ⁽²⁾ unitamente a G. Scarpa, ho esposto i risultati ottenuti sperimentando coll'aiuto dell'analisi termica alcune miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti; quasi contemporaneamente nella Zeitschrift für anorganische Chemie, apparve un lavoro del sig. G. Hermann ⁽³⁾ in cui vengono trattati alcuni dei sistemi da me sperimentati e cioè $\text{CdCl}_2 - \text{SnCl}_2$, $\text{SnCl}_2 - \text{PbCl}_2$; i risultati sono perfettamente in accordo coi miei. Credo quindi opportuno riferire i risultati ottenuti per nuove miscele binarie; e precisamente quelle del cloruro di calcio coi cloruri di stronzio, cadmio, piombo e manganese, che fanno quindi parte del gruppo di miscele che già nella Nota precedentemente citata mi ero proposto di studiare, e cioè quelle tra i cloruri di Mg, Ca, Sr, Bc, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn.

Lo studio che mi ero proposto per le miscele di cloruri di elementi monovalenti, iniziato assai prima che non quello dei cloruri di elementi bivalenti, è già avanzatissimo e verrà esposto quanto prima.

Le esperienze procedevano al solito modo.

I punti di solidificazione dei sali impiegati risultarono i seguenti:

CaCl_2 772°	CdCl_2 568°
SrCl_2 872	PbCl_2 495
BaCl_2 960	MnCl_2 650

Il punto di trasformazione del cloruro di bario risultò a 923°. I punti di solidificazione dei cloruri alcalino-terrosi sono in ottimo accordo con quelli già dati da W. Plato ⁽⁴⁾: $\text{CaCl}_2 = 773.9^\circ$, $\text{SrCl}_2 = 871^\circ$, $\text{BaCl}_2 = 958.9^\circ$ ed il punto di trasformazione di BaCl_2 a 924.5°.

Dei punti di solidificazione degli altri sali venne detto in Note a questa precedenti.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni. La presente Nota venne trasmessa all'Accademia nel mese di agosto e fu pubblicata in ritardo per cause indipendenti dall'autore.

⁽²⁾ Rend. di questa Accademia, 20, 2° sem., pag. 61.

⁽³⁾ Zeit. f. an. Chem. 71, 257, 1911.

⁽⁴⁾ Zeitsch. f. Phys. Ch., 58, 350, 1907.

I cloruri di calcio e di stronzio dopo fusione hanno reazione debolmente alcalina: il cloruro di bario ha reazione neutra.

1. *Il sistema CaCl₂-SrCl₂.*

Il cloruro di calcio forma col cloruro di stronzio una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 35 mol. % di cloruro di stronzio e a 646°. Quando tutta la massa è già solida si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele un go-

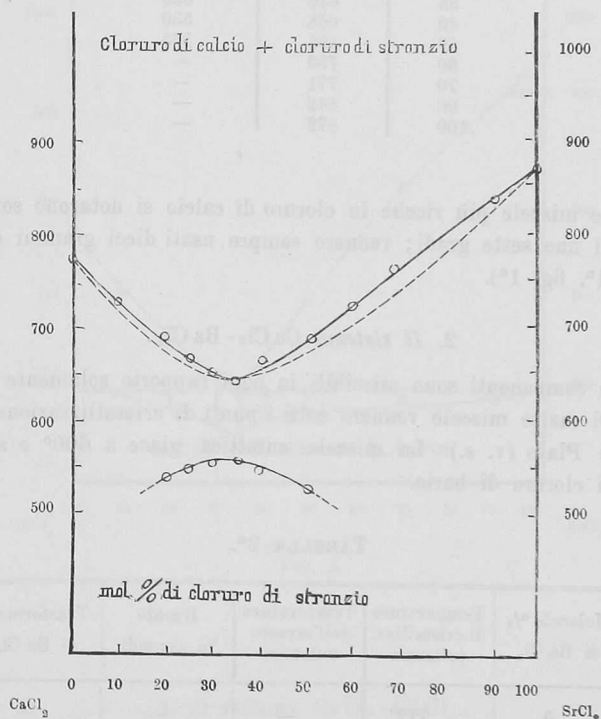


FIG. 1.

mito che è più evidente a 30 e 35 mol. % di SrCl₂ e che va scomparendo e diminuisce in temperatura col variare di queste concentrazioni. Siccome nessuno dei due componenti ha a questa temperatura un punto di trasformazione, lo sviluppo di calore che dà luogo a questi rallentamenti di raffreddamento devesi attribuire ad una decomposizione dei cristalli misti tra CaCl₂ e SrCl₂ non stabili col diminuire della temperatura.

TABELLA 1^a.

Molecole % di Sr Cl ₂	Inizio della cristallizzaz.	Temperature di decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—
10	724	—
20	700	535°
25	671	550
30	662	560
35	646	560
40	668	550
50	595	535
60	730	—
70	771	—
90	842	—
100	872	—

Per le miscele più ricche in cloruro di calcio si notarono sopraraffreddamenti di fino sette gradi; vennero sempre usati dieci grammi di miscela (Tabella 1^a, fig. 1^a).

2. *Il sistema Ca Cl₂ - Ba Cl₂.*

I due componenti sono miscibili in ogni rapporto solamente allo stato liquido. Di molte miscele vennero colti i punti di cristallizzazione primaria da Ruff e Plato (v. s.). La miscela eutettica giace a 600° e a circa 35 mol. % di cloruro di bario.

TABELLA 2^a.

Molecole % di Ba Cl ₂	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi	Trasformaz. di Ba Cl ₂
0	772°	—	—	—
10	708	575°	20°	—
20	667	593	30	—
30	615	600	70	—
35	—	600	90	—
40	620	600	60	—
50	700	600	40	—
70	810	595	40	—
90	906	596	20	—
95	940	595	15	922°
100	960	—	—	923

la temperatura di solidificazione inferiore per le miscele sperimentate da

Ruff e Plato è 590°. Il presentarsi del punto di trasformazione del cloruro di bario nella miscela a 5 mol. % di CaCl_2 praticamente alla stessa temperatura che pel cloruro di bario puro e il netto arresto eutettico rispettivamente a 10 e a 95 mol. % di BaCl_2 rendono lecito supporre l'assenza di cristalli misti, o che essi si formino in limiti assai ristretti. Vennero sempre impiegati 20 grammi di miscela (Tabella 2^a, fig. 2^a).

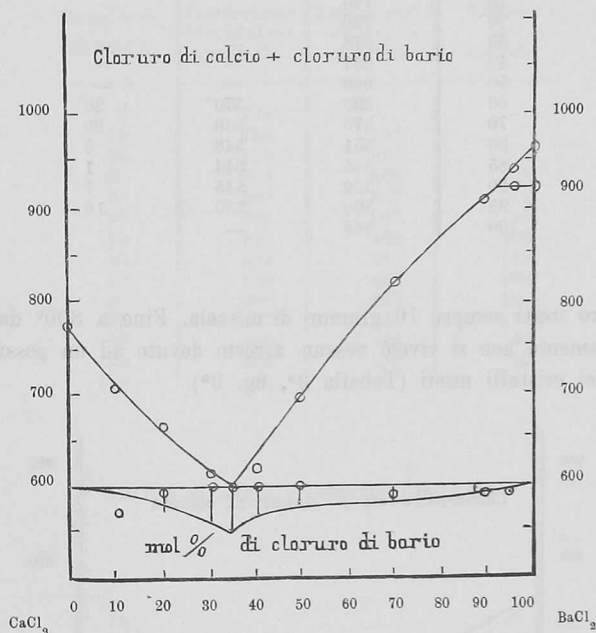


FIG. 2.

3. Il sistema CaCl_2 - CdCl_2 .

Il cloruro di calcio forma col cloruro di cadmio una serie continua di cristalli misti le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a circa 85 mol. % di CdCl_2 , e a 545. Non si è potuto cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione da 60 a 100 mol. % di CdCl_2 .

TABELLA 3^a

Molecole % di CdCl ₂	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	772°	—	—
10	745	—	—
20	720	—	—
30	678	—	—
40	657	—	—
50	620	—	—
60	590	570°	20°
70	570	550	20
80	551	546	5
85	545	544	1
90	552	545	7
95	560	550	10
100	568	—	—

Vennero usati sempre 10 grammi di miscela. Fino a 300° dalle curve di raffreddamento non si rivelò nessun arresto dovuto ad un possibile smistamento dei cristalli misti (Tabella 3^a, fig. 3^a).

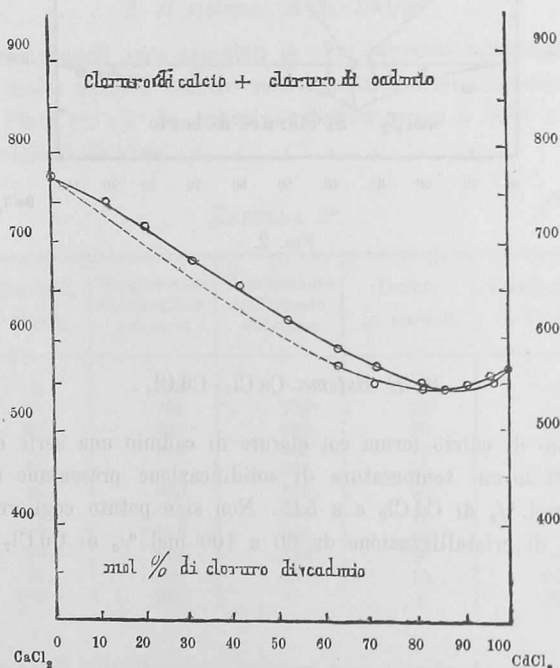


FIG. 3.

4. *Il sistema* $\text{CaCl}_2 - \text{PbCl}_2$.

Il cloruro di calcio e il cloruro di piombo danno un semplice eutettico. La miscela eutettica giace a 83 mol. % di cloruro di piombo e a 468° . Vennero usati sempre 10 grammi di miscela.

TABELLA 4^a

Molecole % di PbCl_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	772°	—	—
10	730	458°	—
20	700	465	15''
30	670	465	25
40	630	467	40
50	608	467	80
60	570	466	100
65	545	465	110
70	500	468	130
80	490	467	150
85	477	467	170
90	485	468	60
95	489	470	15
100	495	—	—

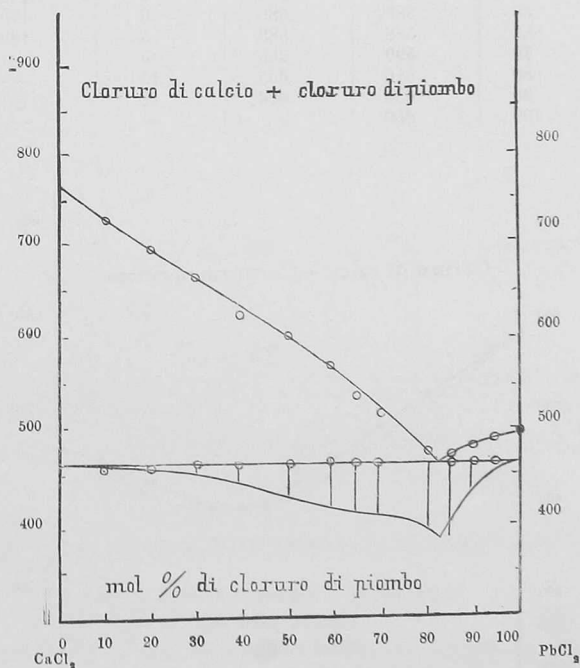


FIG. 4.

5. Il sistema $\text{CaCl}_2 - \text{MnCl}_2$.

I cloruri di calcio e manganese depositano dalle loro miscele fuse una serie continua di cristalli misti, le cui temperature di solidificazione presentano un minimo a 62 mol. % di MnCl_2 e a 583° circa. Oltre all'inizio ed alla fine di cristallizzazione nelle curve di raffreddamento in questo sistema, quando tutta la massa è solidificata, analogamente al sistema cloruro di calcio — cloruro di stronzio, si notano gomiti che sono più evidenti a 65 e 60 mol. % di MnCl_2 e che debbono essere attribuiti allo sviluppo di calore svoltosi nella decomposizione dei cristalli misti di cloruro manganoso e cloruro di calcio (Tabella 5^a, fig. 5^a).

TABELLA 5^a

Molecole % di MnCl_2	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Decomposiz. dei cristalli misti
0	772°	—	—	—
10	738	—	—	—
20	704	—	—	—
30	660	—	—	—
40	640	620°	20°	—
50	610	597	13	—
55	597	590	7	462°
60	589	583	6	470
65	588	583	5	460
70	590	585	5	—
80	616	605	11	—
90	636	624	12	—
100	650	—	—	—

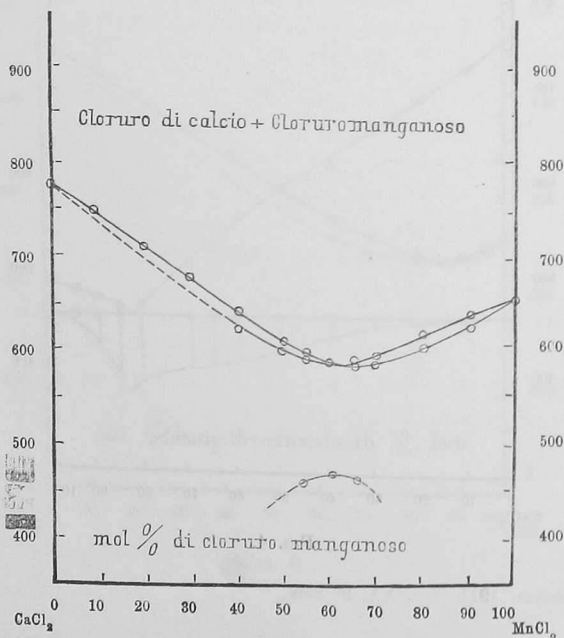


Fig. 5.

Non si potè cogliere la fine di cristallizzazione dei cristalli misti ricchi in cloruro di calcio. Vennero sempre usati dieci grammi di miscela.

Riassumendo:

Il cloruro di calcio dà col cloruro di stronzio e coi cloruri di cadmio e manganese cristalli misti, le cui temperature di cristallizzazione presentano un minimo, dà un semplice eutettico coi cloruri di bario e di piombo.

Parte delle esperienze vennero eseguite dal dott. Pier Carlo Aureggi, che vivamente ringrazio.

Chimica. — *Sull'analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi allo stesso grado di valenza* ⁽¹⁾. Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La nostra conoscenza dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi è sinora basata quasi esclusivamente sullo studio cristallografico di essi, e sull'esame del modo in cui cristallizzano dalle loro soluzioni acquose i composti in esame.

Dopochè, per merito di G. Bruni ⁽²⁾ e B. Roozeboom ⁽³⁾, vennero studiati e fissati i vari modi di cristallizzare delle miscele fuse di due sostanze isomorfe, dalla scuola stessa di Roozeboom vennero iniziate le ricerche sulla formazione di soluzioni solide tra vari composti inorganici per fusione delle loro miscele ⁽⁴⁾. Si pervenne così subito a stabilire che anche quando due sali si depositano da una loro soluzione allo stato di purezza, senza dare cioè cristalli misti o dandoli in proporzioni assai limitate, per fusione delle loro miscele si può avere una ben maggiore od anche completa miscibilità allo stato solido. Uno dei primi casi di questa diversità di comportamento fu dato dalla coppia nitrato sodico-nitrato potassico.

Retgers ⁽⁵⁾ aveva trovato, qualitativamente, che dalle loro soluzioni si depositavano cristalli misti contenenti circa 0.5 % di un componente nell'altro; dopo qualche tempo Hissink (loc. cit.) studiando lo stesso sistema ad alta temperatura, cioè per fusione delle miscele dei componenti, trovò che in queste condizioni la miscibilità allo stato solido è di molto maggiore.

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

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei. 1898, 4 settembre e 24 dicembre.

⁽³⁾ Ak. Wet. Amsterdam, 1898, 24 settembre.

⁽⁴⁾ van Eyk. Zeit. f. ph. Ch. 30, 430 (1899); 51, 721 (1905); Reinders. 32, 494 (1900); Hissink, 32, 537 (1900); Steger, 43, 595 (1903) ed altri.

⁽⁵⁾ Zeit. f. phys. Ch., 4, 430 (1889).