

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

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* <sup>(1)</sup>. 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 <sup>(2)</sup> e B. Roozeboom <sup>(3)</sup>, 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 <sup>(4)</sup>. 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 <sup>(5)</sup> 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.

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

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei. 1898, 4 settembre e 24 dicembre.

<sup>(3)</sup> Ak. Wet. Amsterdam, 1898, 24 settembre.

<sup>(4)</sup> 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.

<sup>(5)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 4, 430 (1889).

Un altro tipico esempio è dato dalla coppia cloruro sodico-cloruro potassico. Secondo le ricerche di Krickmeyer <sup>(1)</sup>, i componenti si depositano puri da una loro soluzione; ma già Ostwald <sup>(2)</sup> e Beketoff <sup>(3)</sup> avevano trovato che i calori di soluzione in acqua di una data miscela fusa di cloruro potassico e sodico erano minori di quelli della stessa miscela allo stato di miscuglio intimo, ma non prima fusa; Kurnakow e Zemežuzny <sup>(4)</sup> trovarono che la miscibilità allo stato solido dei due componenti ad alta temperatura è completa.

Generalmente i cristalli misti che si formano ad alta temperatura tra sostanze, che non li danno a bassa temperatura o li danno in proporzioni più limitate, coll'abbassarsi di essa temperatura subiscono una decomposizione per cui i componenti si riducono allo stato di miscuglio meccanico dei due componenti puri o di cristalli misti meno ricchi di un componente nell'altro, e cioè la decomposizione ha per limite le concentrazioni massime di solubilità reciproca allo stato solido a bassa temperatura. Nell'analisi termica questa decomposizione può venir notata da un rallentamento nelle curve di raffreddamento, quando però il calore di formazione dei cristalli misti è sufficientemente forte.

Conseguenza di questo è che quando due sali che cristallizzano anidri danno tra loro cristalli misti a bassa temperatura, certamente li danno anche ad alta, ma non viceversa.

Si vede quindi subito come sia possibile uno studio dei casi di isomorfismo tra i composti dei diversi elementi ad alta temperatura ben diverso da quello a bassa temperatura, studio che può naturalmente condurre alla conoscenza della tendenza a combinarsi dei vari composti tra di loro, offrendo così un modo assai comodo e semplice per la scoperta di composti non ancor noti, dei quali potrà esser poi interessantissimo un ulteriore studio.

Riguardo poi ancora al parallelismo di rapporti tra i vari sali per soluzione o per fusione, occorre tener presente che la maggior parte dei sali cristallizzano con acqua di cristallizzazione e che esiste isomorfismo tra sali di elementi anche molto simili, solo nel caso che quelli cristallizzino col medesimo numero di molecole di acqua, e che quindi per fusione i rapporti tra i diversi sali possono essere assai diversi che non in soluzione.

In quanto ad un parallelismo tra le miscele dei diversi sali e le leghe dei metalli da cui derivano, sono da osservarsi parecchie cose.

Anzitutto si può dire che quasi mai i rapporti tra i composti di due

<sup>(1)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 21, 53 (1896).

<sup>(2)</sup> Journ. f. prakt. Ch., 25, 8 (1882).

<sup>(3)</sup> Zeit f. an. Ch., 40, 355 (1904).

<sup>(4)</sup> " " " " 52, 186 (1907).

metalli corrispondono a quelli tra i metalli stessi. Da G. Herrmann<sup>(1)</sup> venne già osservato che la prima regola data da Tammann<sup>(2)</sup> per le leghe metalliche e che dice che gli elementi di un gruppo naturale nello stretto senso della parola, non danno composti tra di loro, si può dire che si mantenga anche per le miscele di sali; ma tuttavia, come si vedrà subito, la seconda e cioè che un metallo qualsiasi o dà composti con tutti i componenti di un gruppo, o con nessuno, non vale per le miscele di sali. Inoltre, non esiste parallelismo tra la tendenza a combinarsi esistente tra i metalli e quella esistente tra i composti che da essi derivano, essendo ben noto che la valenza dei metalli nei composti metallici assai spesso non corrisponde affatto alla valenza dei metalli stessi nei loro sali.

Se si considera che sino ad ora tutte le nostre conoscenze sulla sistematica sono ricavate quasi esclusivamente dallo studio del comportamento dei sali inorganici in soluzioni acquose o nella separazione da queste, si vedrà subito quanto debba essere importante l'ottenere un quadro sistematico e possibilmente completo dei loro rapporti ad alta temperatura.

Da circa un anno ho cominciato una ricerca sistematica dei rapporti non solo tra i composti di elementi di uno stesso gruppo naturale, ma tra i composti di tutti gli elementi aventi stabili composti allo stesso grado di valenza.

Gli elementi che meglio si prestano sono i monovalenti ed i bivalenti, come quelli che danno stabili composti allo stesso grado di valenza, e come loro composti più stabili, i cloruri.

Degli elementi monovalenti io ho sinora preso in considerazione i sette cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (tallosa). Delle ventun coppie possibili di questi cloruri, sette vennero già sperimentate da Kurnakow e Zemečuzny (loc. cit.), da Zemečuzny<sup>(3)</sup> solo e da questi con Rambach<sup>(4)</sup>. Le quattordici rimanenti furono studiate da me. I risultati di sette e precisamente NaCl-CuCl, KCl-CuCl, AgCl-CuCl, TlCl-CuCl<sup>(5)</sup>; LiCl-AgCl, LiCl-CuCl, NaCl-AgCl<sup>(6)</sup> vennero già esposti in Note precedenti. Per le sette coppie rimanenti il lavoro sperimentale è già terminato e verrà ben presto pubblicato. Credo opportuno riunire sin d'ora a grandi linee i risultati di questi con quelli già ottenuti ed esposti

Nella tavola I sono riportati i risultati per tutte le ventun coppie possibili tra i sette cloruri degli elementi citati, ottenuti da me e da Kurnakow, Zemečuzny e Rambach; le coppie sperimentate da questi ultimi sono se-

(<sup>1</sup>) Zeit. f. an. Ch., 71, 257 (1911).

(<sup>2</sup>) " " " " 49, 113 (1906); 55, 289 (1907).

(<sup>3</sup>) Zeit. f. an. Ch., 57, 266 (1908).

(<sup>4</sup>) " " " " 65, 403 (1910).

(<sup>5</sup>) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., 457 (1911).

(<sup>6</sup>) " " " " " 758 (1911).

gnate con asterisco. Per questa tavola valgono le stesse indicazioni date da G. Bruni nel suo *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, nella tavola delle leghe metalliche:

- V = eutettico semplice
- X X = cristalli misti con lacuna.
- X—X = cristalli misti in ogni rapporto.
- 0 X = cristalli misti da una sola parte.

Quando il segno dell'eutettico sta sotto a quello dei cristalli misti, indica che questi ultimi, formantisi dalla massa fusa, si scindono per raffreddamento. Quando una data coppia di sali dà origine ad uno o più composti vengono date le formule che loro spettano.

TAVOLA I.

Li Cl	<sup>*</sup> X — X	X X	X X	<sup>*</sup> V	<sup>*</sup> V	V
Na Cl		X X	X — X	<sup>*</sup> X — X V	<sup>*</sup> V	V
		Cu Cl	X X	2KCl . CuCl	2RbCl . CuCl 2RbCl . 3CuCl	2TlCl . CuCl
			Ag Cl	<sup>*</sup> V	V	2AgCl . 3TlCl
				K Cl	<sup>*</sup> X — X	X — X
					Rb Cl	X X
						Tl Cl

Per quanto riguarda i rapporti di isomorfismo tra i cloruri degli elementi considerati, tralasciando per ora il gruppo degli alcalini già completamente trattato da Kurnakow e da Zemečuzny, si deve subito notare come il cloruro di litio dia col cloruro di sodio e con tutti gli altri cloruri del sot-

togruppo cristalli misti dei vari tipi e nen mai composti, seguendo così la prima regola già citata di Tammann.

È pure evidente una grande analogia del cloruro talloso coi cloruri di rubidio e potassio; la solubilità allo stato solido tra questi se non è sempre completa, tuttavia è grandissima, mentrechè il cloruro talloso dà semplici eutettici coi cloruri di sodio e di litio. Il comportamento dei tre cloruri di potassio, di rubidio e talloso, coi cloruri degli elementi del sottogruppo del sodio, dimostrano come per i sali non valga la seconda regola di Tamman: così per esempio, il cloruro potassico dà con quelli cristalli misti od eutettici semplici e solamente col cloruro rameoso dà un composto. Analogo è il comportamento del cloruro di rubidio.

In quanto poi alla tendenza a combinarsi, occorre subito notare che pel sistema cloruro potassico-cloruro d'argento non sono rivelabili alla analisi termica i composti che indubbiamente esistono in soluzione, come lo dimostrano le misure di solubilità (<sup>1</sup>); anche per il sistema cloruro di sodio-cloruro d'argento non è rivelabile all'analisi termica alcuna specie di composti, mentrechè dal Wells (<sup>2</sup>) venne, per via umida, preparato un composto  $2\text{CsCl}$ .  $\text{AgCl}$ . È pure interessante il fatto che mentre all'analisi termica non si rilevano questi composti, si rivela benissimo un composto tra cloruro di argento e cloruro talloso della composizione  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{TlCl}$ .

Sulla costituzione di questo composto, naturalmente l'analisi termica non può dirci nulla; ma dato che esso corrisponda ai complessi che si ammettono tra i cloruri alcalini ed il cloruro d'argento, nei quali complessi  $\text{Ag}^+$  debolmente elettroaffine entra nella parte neutra della molecola, è da notarsi il fatto che essendo  $\text{K}^+$  e  $\text{Rb}^+$  più fortemente elettroaffini di  $\text{Tl}^+$ , i complessi del cloruro d'argento coi due primi dovrebbero essere molto più stabili che non con quest'ultimo.

Sempre riguardo alla tendenza a combinarsi, dalla tabella si vede chiaramente l'analogia di comportamento dei cloruri di potassio, rubidio e talloso col cloruro rameoso. Il composto tra cloruro potassico e cloruro rameoso era stato preparato anche per via umida (<sup>3</sup>), non erano noti quelli del cloruro rameoso coi cloruri di rubidio e di tallio. Per i composti tra i cloruri di rubidio e il cloruro rameoso si trovò perfetta identità tra i composti rivelati dall'analisi termica e quelli da me stesso preparati per via umida, come esporrò in una delle Note seguenti.

Riassumendo, si vede in complesso che i risultati ottenuti stanno bene in accordo col sistema periodico. Infatti, osservando bene il quadro (tav. I), si scorge subito che i sette elementi considerati possono essere divisi in due

(<sup>1</sup>) Abegg. Handb. d. an. Ch., II, 1, 679; Zeit. f. an. Ch. 20, 477.

(<sup>2</sup>) Zeit. f. an. Ch. 2, 301 (1892).

(<sup>3</sup>) Mitscherlich, Ann. d. Ch. Phys., 73, 384 (1840).

sottogruppi: il primo comprende il litio e i tre elementi della serie pari sodio, rame, argento; il secondo gli elementi delle serie dispari: potassio e rubidio, ed inoltre il tallio che ha con questi strette analogie: con questi ultimi starebbe senza alcun dubbio il cesio, che non venne sperimentato a causa del costo eccessivo dei prodotti <sup>(1)</sup>.

In realtà, le sei miscele binarie formate dai cloruri dei quattro elementi del primo sottogruppo danno luogo a cristalli misti in tutti i rapporti o in rapporti assai larghi.

Invece delle dodici coppie che si ottengono combinando i quattro elementi del primo sottogruppo coi tre del secondo, una sola dà cristalli misti: quella cloruro potassico-cloruro sodico, cristalli misti che si distruggono a bassa temperatura; le altre undici, o danno semplici eutettici, o composti ben definiti.

Di taluni di questi elementi furono studiate le miscele di altri sali e specialmente dei nitrati dalla scuola di Rooseboom (ll. cc.), e dei solfati da R. Nacken <sup>(2)</sup> e da altri. Per questi sali però non si hanno dati tanto completi da poter trarre conclusioni generali.

Infatti, pei cloruri furono studiate tutte le ventun coppie possibili; pei solfati e pei nitrati, togliendo i sali rameosi, solo quindici miscele binarie sono possibili. Di esse furono pei solfati sperimentate solamente sei e precisamente quelle che si formano coi quattro solfati di litio, sodio, potassio, argento, e per i nitrati pure sei e cioè quelle costituite dai nitrati di sodio, potassio, argento e tallio.

Per quanto si può ricavare dalle conoscenze attuali si ha sufficiente concordanza fra le tre serie, soprattutto tra cloruri e solfati. Solo si ha in questi ultimi maggior tendenza a dare cristalli misti in dipendenza, forse, della loro più elevata temperatura di fusione.

## II. *Elementi bivalenti.*

Degli elementi bivalenti vennero presi in considerazione le coppie tra i cloruri di calcio, stronzio, bario, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo, manganese (manganoso); i risultati vennero già in parte esposti in Note di questi Rendiconti da me <sup>(3)</sup> e unitamente a G. Scarpa <sup>(4)</sup> e precisamente le coppie di questi cloruri col cloruro rameoso, e di  $MnCl_2$  con  $CdCl_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $PbCl_2$ , e le coppie tra  $SnCl_2$  e  $CdCl_2$  e  $PbCl_2$ . Conviene

<sup>(1)</sup> Mi propongo però di studiare il sistema  $CuCl-CsCl$  per vedere se la tendenza a dare composti complessi che sembra aumentare dal potassio al rubidio, si mantenga anche pel loro omologo superiore.

<sup>(2)</sup> N. Jahrb. f. Min. g. u. P. 24, Bb (1907)

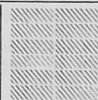
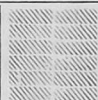




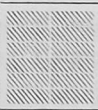
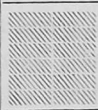
<sup>(3)</sup> Questi Rend., 20, 2° sem., 496 (1911).

<sup>(4)</sup> 20, 2° sem., 61 (1911),

ricordare come non tutte le ventotto coppie possibili tra gli otto cloruri degli elementi citati possono essere sperimentate o perchè i componenti reagiscono tra di loro (per es. le coppie  $\text{SnCl}_2\text{-HgCl}_2$ ), o per la troppa dissomiglianza dei rispettivi punti di fusione, e precisamente quando il punto di fusione di uno supera di molto il punto di ebollizione dell'altro ( $\text{HgCl}_2\text{-BaCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2\text{-SrCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2\text{-BaCl}_2$  ecc.). In quest'ultimo caso, quando fu possibile, si ricorse a coppie di altri sali alogenati, così, per es., vennero sperimentate le coppie  $\text{HgBr}_2\text{-PbBr}_2$  ed  $\text{HgI}_2\text{-CdI}_2$ .

Una tavola riassuntiva, come per le coppie di cloruri monovalenti, renderà più facilmente visibili i risultati ottenuti dal lavoro sinora eseguito:

TAVOLA II.

CaCl <sub>2</sub>	$\begin{matrix} \text{X} - \text{X} \\ \text{V} \end{matrix}$	V	X — X			V	$\begin{matrix} \text{X} - \text{X} \\ \text{V} \end{matrix}$
	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	X — X	V			X — X	V
	BaCl <sub>2</sub>	V			X — X	composto ?	
		CdCl <sub>2</sub>	$\begin{matrix} \text{X} - \text{X} \\ \text{(ioduri)} \end{matrix}$	V	V	V	X — X
			HgCl <sub>2</sub>		V (bromuri)		
				SuCl <sub>2</sub>	X — X	V	
					PbCl <sub>2</sub>	V	
						MnCl <sub>2</sub>	

*N. B.* — Le caselle tratteggiate indicano le coppie di sali che non potranno essere sperimentate per incompatibilità chimica o fisica (vedi sopra) dei loro componenti.

Anche per questi sali non è possibile applicare la seconda regola già citata di Tammann; infatti, il cloruro manganoso dà solamente col cloruro di



bario un composto, del quale non si potè stabilire la composizione colla analisi termica.

Dall'esame della tavola II risultano subito evidenti la quasi nulla tendenza a combinarsi dei vari cloruri tra di loro e i vari casi di isomorfismo dei quali verrà poi detto in Note successive, quando il quadro potrà essere reso più completo, aggiungendo ai sali già studiati i cloruri di magnesio e zinco.

Chimica-fisica. — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli: « A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari »*. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

In un recente fascicolo della R. Acc. dei Lincei <sup>(1)</sup>, il sig. Mazzucchelli ha fatto una critica d'una parte del mio lavoro pubblicato recentemente sulla densità e l'indice di rifrazione dei miscugli binari <sup>(2)</sup>; secondo lui, la relazione che ho mostrato esistere tra i cambiamenti della densità e quelli dell'indice dopo mescolanza di due liquidi si poteva prevedere e non è altro che il risultato casuale d'una compensazione algebrica.

Per la facilità del lettore, voglio seguire il Mazzucchelli passo a passo nella sua critica. In una nota in fondo alla pagina 753, l'autore crede che io abbia impiegato una formola differente da quella indicata per calcolare la « contrazione dell'indice » per i miscugli d'acqua e d'alcool. Questo è semplicemente il risultato di qualche errore di calcolo a proposito dei quali ho del resto pubblicato una rettificazione; egli non doveva ignorarlo, poichè è comparsa nello stesso fascicolo in cui è comparsa la seconda parte del mio lavoro <sup>(3)</sup>. La formola proposta dal Mazzucchelli per calcolare l'indice teorico, cioè  $n_s(p_1 + p_2) = n_1 p_1 + n_2 p_2$ , corrisponde graficamente a una linea retta congiungente i punti rappresentanti gli indici dei prodotti puri; e corrisponde alla formola esatta cioè

$$n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

solamente nel caso particolare, in cui l'indice sia lo stesso per le due sostanze, ed è tanto più inesatta quanto più gli indici sono differenti. E bene possibile — come lo fa osservare il Mazzucchelli — che questa formola si

<sup>(1)</sup> 1911, 752.

<sup>(2)</sup> Journ. Chim. phys., 1910, 630-696; e 1911, 15-100.

<sup>(3)</sup> Journ. Chim. phys., 1911, 197.