

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 dei cloruri di metalli bivalenti* (1). Nota di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota presentata contemporaneamente a questa, uno di noi ha esposto le ragioni per cui pare interessante di studiare il comportamento nella solidificazione delle miscele binarie dei cloruri di elementi monovalenti.

Allo stesso scopo venne iniziata una vasta e completa serie di ricerche sui cloruri dei metalli bivalenti, portando la mia attenzione sulle coppie dei dieci elementi seguenti: magnesio, calcio, stronzio, bario, zinco, cadmio, mercurio (mercurico), stagno (stannoso), piombo, manganese (manganoso). Delle 45 possibili combinazioni binarie, pochissime sono state finora studiate e precisamente: $\text{Sr}_2\text{Cl}_2 - \text{BaCl}_2$, $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$, $\text{CdCl}_2 - \text{BaCl}_2$, $\text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2$ da O. Ruff e W. Plato (2), ma in modo non del tutto esauriente.

Alcune altre non sono accessibili all'esperienza, o perchè i sali relativi reagiscono chimicamente fra loro (es. $\text{SnCl}_2 - \text{HgCl}_2$), o perchè le loro temperature di fusione siano troppo diverse in modo che quella di uno oltrepassi il punto di ebollizione dell'altro.

In questa Nota riferiamo sui risultati ottenuti colle coppie $\text{SnCl}_2 - \text{PbCl}_2$, $\text{MnCl}_2 - \text{CdCl}_2$, $\text{SnCl}_2 - \text{CdCl}_2$, $\text{MnCl}_2 - \text{SnCl}_2$, $\text{MnCl}_2 - \text{PbCl}_2$. Il lavoro relativo alle altre è già avanzatissimo e verrà esposto in Note successive.

Le esperienze procedevano nel solito modo.

Le quantità in peso di miscela verranno indicate mano mano per ogni sistema.

Il punto di solidificazione del cloruro di manganese anidro non era noto.

Il cloruro anidro venne preparato per disidratazione del cloruro idrato in corrente di acido cloridrico gassoso e secco.

Il cloruro idrato veniva posto in strato sottile in una storta munita di una tubulatura, per cui entrava la corrente di acido cloridrico: la storta veniva moderatamente riscaldata in bagno a sabbia; il cloruro anidro così ottenuto, riscaldato in contatto dell'aria, svolge rapidamente cloro; in corrente di azoto fonde inalterato e solidifica a 650° ; dalle curve di raffreddamento fino a 200° non risulta alcun punto di trasformazione.

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

(2) O. Ruff e W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, 2 (1903), 2357.

I punti di solidificazione dei sali impiegati riuscirono i seguenti:

Sn Cl ₂	250°	Pb Cl ₂	495°
Cd Cl ₂	568°	Mn Cl ₂	650°

Il punto di solidificazione del cloruro stannoso è in accordo con quello dato da Marx ⁽¹⁾ (250°), O. Ruff. e W. Plato ⁽²⁾ danno quello di Cd Cl₂ a 598°.

1. Sistema Sn Cl₂ - Pb Cl₂.

Vennero impiegati sempre 20 gr. di miscela. Le miscele fuse di cloruro stannoso e di cloruro di piombo solidificano a temperature intermedie ai punti di solidificazione dei componenti dando una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di cristallizzazione è assai stretto; tuttavia dalle curve di cristallizzazione questo intervallo risulta molto netto (fig. 1, tabella 1^a).

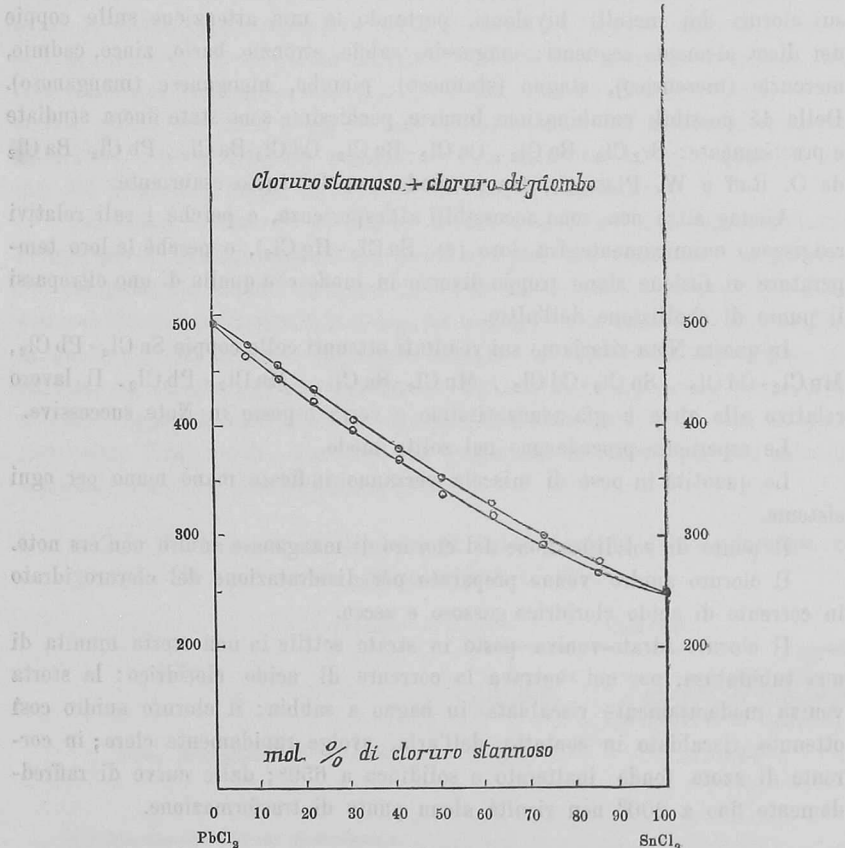


FIG. 1.

⁽¹⁾ Gmelin-Kraut's Handbuch d. anor. Chem., IV, 1, pag. 302.

⁽²⁾ Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2 (1903), pag. 237.

TABELLA 1^a

Mol. % Pb Cl ₂	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0	250°	—	—
7.06	270	259°	11°
14.6	298	287	11
22.7	328	319	9
31.0	350	339	11
40.7	378	378	8
50.30	403	393	10
61.3	430	420	10
73.1	450	440	10
85.8	473	461	12
100	495	—	—

2. Sistema Cd Cl₂ - Mn Cl₂.

Vennero sempre impiegati 10 grammi di miscela.

Le miscele fuse dei due componenti cristallizzano tutte tra i punti di solidificazione dei due componenti, dando origine ad una serie continua di cristalli misti, con netto intervallo di cristallizzazione (tabella 2^a, fig. 2).

TABELLA 2^a

Mol. % Cd Cl ₂	Inizio di cristallizz.	Fine di cristallizz.	Intervallo di cristallizz.
0	650°	—	—
10	640	630°	10°
20	624	609	13
30	617	603	14
40	606	589	17
50	601	582	19
60	591	577	14
70	583	574	9
80	573	570	6
90	570	568	5
100	568	—	—

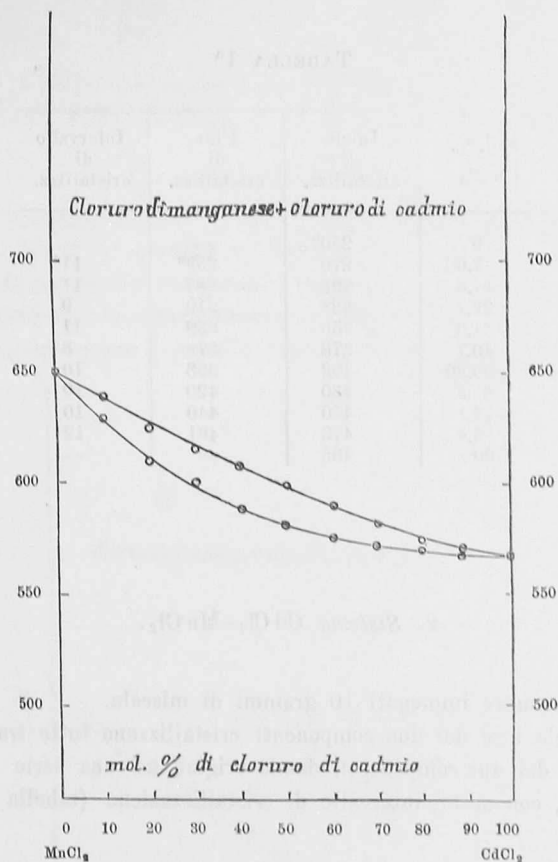


FIG. 2.

3. Sistema Sn Cl₂ - Cd Cl₂.

Vennero impiegati sempre 10 grammi di miscela.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cadmio, la curva di cristallizzazione primaria scende sino ad un punto eutettico a 90 mol. % di cloruro stannoso e a 233° per risalire poi al punto di solidificazione del cloruro stannoso stesso.

L'arresto eutettico, rispettivamente a 5 e a 95 mol. % di Sn Cl₂, ha durata sufficientemente apprezzabile, da poter dedurre che i due componenti non siano solubili allo stato solido (tabella 3^a, fig. 3).

TABELLA 3^a

Mol. % Sn Cl ₂	Temperatura cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata eutettica
0	568°	—	—
5	560	233°	?
10	550	233	40"
20	525	231	50
30	507	233	80
40	478	235	100
50	441	238	120
60	415	232	160
70	360	235	170
80	286	233	180
85	270	235	200
90	eut.	233	210
95	240	233	100
100	250	—	—

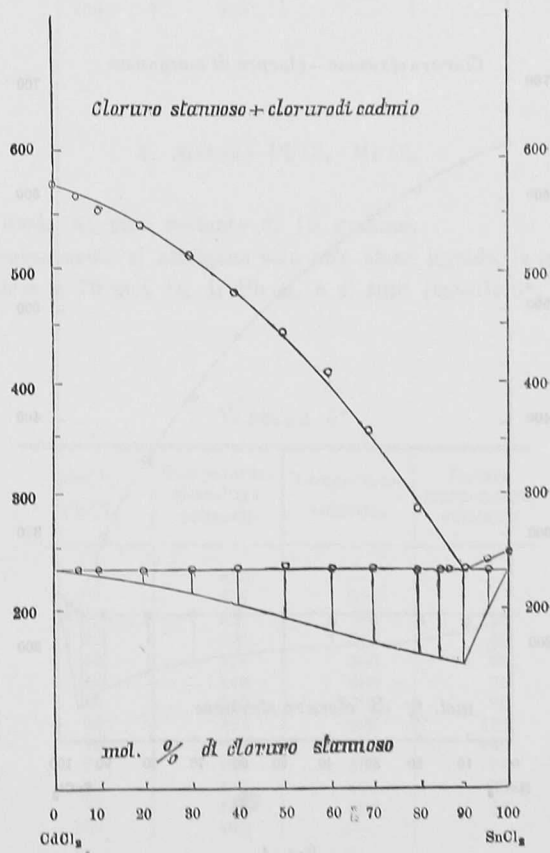


FIG. 3.

4. Sistema $\text{SnCl}_2 - \text{MnCl}_2$.

Vennero impiegati 10 grammi di miscela.

Anche per questo sistema si può dedurre che i due componenti non danno soluzioni solide.

La miscela eutettica giace a 95 mol. % di SnCl_2 e a 233° (tabella 4^a, fig. 4).

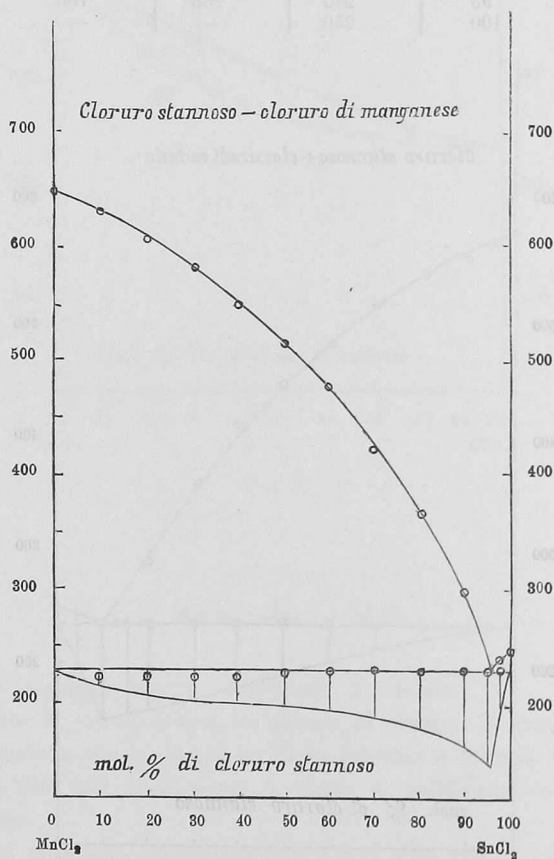


FIG. 4.

TABELLA 4^a

Mol % Sn Cl ₂	Temperatura cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata arresto eutettico
0	650°	—	—
10	630	225°	30''
20	607	224	50
30	582	224	70
40	549	225	80
50	516	230	90
60	478	230	100
70	423	231	120
80	370	231	130
90	300	232	150
95	eut.	233	200
98	240	231	30
100	250	—	—

5. Sistema Pb Cl₂ - Mn Cl₂.

Venne usato un peso costante di 10 grammi.

I due componenti si sciolgono solo allo stato liquido, la miscela eutettica giace circa a 70 mol. % di Pb Cl₂ e a 408° (tabella 5^a, fig. 5)

TABELLA 5^a

Mol % Pb Cl ₂	Temperatura cristallizz. primaria	Temperatura eutettica	Durata temperatura eutettica
0	650°	—	—
5	635	395°	—
10	627	401	30''
20	600	403	50
30	574	400	60
40	540	408	70
50	510	408	90
60	463	408	110
70	—	408	160
80	429	408	70
90	460	406	50
95	485	406	20
100	495	—	—

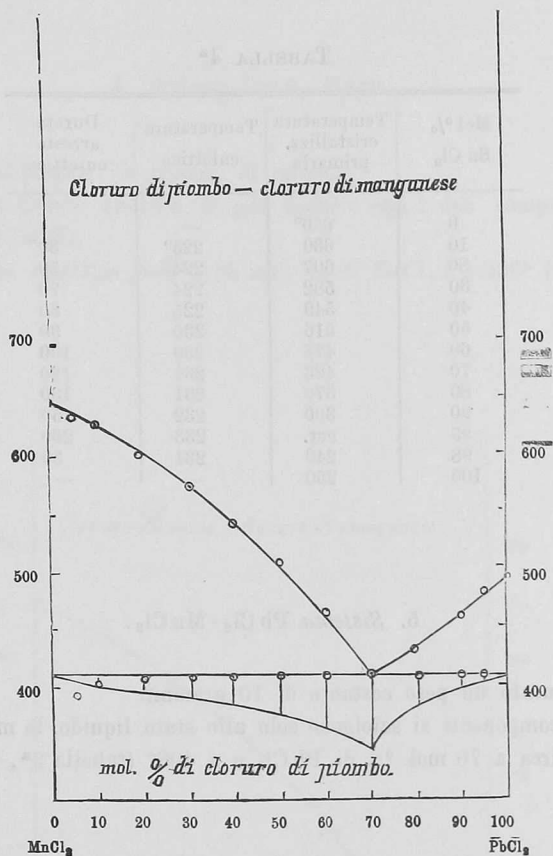


FIG. 5.

Riassumendo :

- 1) Il cloruro stannoso e il cloruro di piombo danno cristalli misti in tutti i rapporti.
- 2) Il cloruro di cadmio e il cloruro manganoso danno pure cristalli misti in tutti i rapporti.
- 3) Il cloruro di cadmio e il cloruro stannoso danno un semplice eutettico; così pure si comportano le miscele del cloruro manganoso col cloruro stannoso e col cloruro di piombo.