

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

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

1. *Il sistema BaCl₂-MnCl₂* (2).

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di bario sino a 540° e a 52 molecole % di cloruro manganoso ove si nota un evidente gomito, per ridiscendere poi a 503° ad un punto eutettico a 63 molecole % di cloruro manganoso, e risalire quindi al punto di solidificazione del cloruro manganoso puro. Per tutte le miscele da 10 a 52 molecole % nelle curve di raffreddamento si nota un punto di arresto che oscilla da 533° a 554°, la cui durata non è calcolabile in causa dei frequenti sopraraffreddamenti; oltre a questo per quasi tutte queste miscele si nota ancora l'arresto eutettico a 503°.

Assai verosimilmente l'arresto tra 533° e 544° è dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione, la cui composizione non si può dedurre nè dalle durate di arresto nè dallo scomparire dell'eutettico esattamente, ma che tuttavia deve essere compresa tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso (Tabella 1, fig. 1). La miscela eutettica giace circa a 64 mol. % di MnCl₂. Vennero sempre usati 20 gr. di miscela.

TABELLA 1^a.

Molecole % di MnCl ₂	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	2° arresto	Durate del secondo arresto	Punto di trasform. di BaCl ₂
0	960°	—	—	—	928°
3	943	540°	—	—	923
10	904	?	500°	—	—
20	853	533	—	—	—
30	770	534	497	30''	—
35	720	554	493	—	—
40	667	554	496	—	—
45	?	534	495	40	—
50	554	—	498	50	—
55	532	—	505	100	—
60	520	—	506	100	—
65	?	—	503	120	—
70	556	—	508	100	—
80	595	—	504	80	—
90	623	—	498	50	—
95	693	—	495	10	—
100	650	—	—	—	—

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

(2) Vedi Note precedenti. Questi Rendiconti, vol. XX, pp. 61, 496.

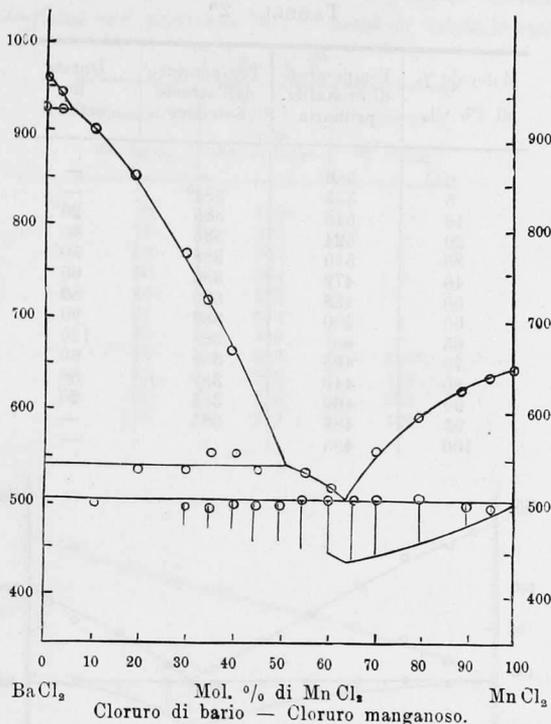


FIG. 1.

Essendo che il cloruro manganoso ed il cloruro di bario cristallizzano dalle loro soluzioni con diverse quantità di acqua di cristallizzazione, non credetti opportuno di ricercare se per soluzione acquosa mista dei due componenti si formasse un composto, non potendo poi trarre dai rapporti dei due sali in soluzione alcuna certa relazione coi loro rapporti ad alta temperatura.

2. Il sistema CdCl₂-PbCl₂.

Il sistema venne già sperimentato da G. Hermann (¹). La temperatura di cristallizzazione eutettica secondo questo sperimentatore giace a 585°, cioè un po' più bassa di quella da me trovata; tuttavia le concentrazioni eutettiche praticamente coincidono. Vennero sempre usati 10 gr. di miscela (Tabella 2^a, fig. 2).

(¹) Zeit. f. An. Chem. 71, 264, 1911.

TABELLA 2^a.

Molecole % di Pb Cl ₂	Temperature di cristalliz. primaria	Temperature dell'arresto eutettico	Durate in secondi
0	568°	—	—
5	555	384°	—
10	543	385	20"
20	524	385	30
30	510	388	50
40	472	390	60
50	428	390	80
60	400	389	90
65	eut.	389	120
70	405	389	60
80	440	389	30
90	460	385	20
95	485	385	—
100	495	—	—

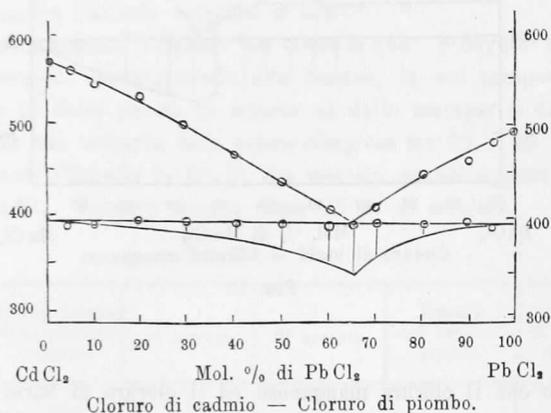


FIG. 2.

3. Il sistema CdI₂-HgI₂.

Il punto di solidificazione dell'ioduro di cadmio è dato da Carnelley ⁽¹⁾ a 404° e da Ruff e Plato ⁽²⁾ a 350°; dalle mie esperienze esso risultò a 380°. Quello dell'ioduro di mercurio è dato da Reinders ⁽³⁾ a 255,4 ed il suo punto di trasformazione a 127°, da Padoa e Tibaldi ⁽⁴⁾ rispettivamente a 254° e a 131,9; dalle mie esperienze questi punti risultarono a 253° e a 128°.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., 1878.

⁽²⁾ Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2, 2357, 1903.

⁽³⁾ Zeitschr. f. Phys. Ch., 32, 494, 1900.

⁽⁴⁾ Gazz. Chim. It. 24, 92, 1904.

dei componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti. dei quali si potè cogliere con sicurezza solo l'inizio di cristallizzazione.

TABELLA 3^a.

Molecole % di Hg I ₂	Inizio della cristallizzaz.	Trasformaz. di Hg I ₂
0	380°	—
10	366	—
20	345	—
30	334	—
40	325	—
50	314	—
60	309	—
70	300	105°
80	290	118
90	270	124
100	253	128

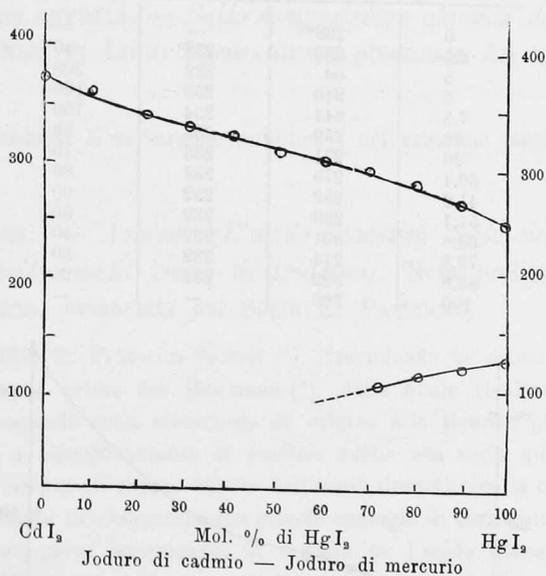


FIG. 3.

Il punto di trasformazione dell'ioduro di mercurio potè essere seguito soltanto sino a miscele contenenti 30 mol. % di ioduro di cadmio e si nota nelle curve di raffreddamento con deboli gomiti.

4. Il sistema Hg Br₂ - Pb Br₂.

Il punto di solidificazione del bromuro di mercurio è dato da Reinders (l. cit.) a 236°,5: dalle mie esperienze risultò a 238°, quello del bromuro di piombo a 366° (1).

(1) Questi Rendiconti, 20, 61, 191.

Fu possibile sperimentare miscele da 0 a 83.8 mol. % di bromuro di piombo; per miscele più ricche la massa entra in ebollizione prima che tutto il bromuro di piombo sia fuso.

Molto verosimilmente il bromuro di mercurio non scioglie allo stato solido il bromuro di piombo. Non si può però dire se il bromuro di piombo sciolga allo stato solido il bromuro di mercurio, ma certamente una quantità inferiore a 16.2 mol. % di HgBr_2 , poichè a questa concentrazione l'arresto eutettico è ancora ben evidente.

La miscela eutettica giace a 5 mol. % di bromuro di piombo e a 232°.

TABELLA 4^a.

Molecole % di PbBr_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durata in secondi
0	238°	—	—
2.5	236	232°	40''
5	eut.	232	200
6	240	233	120
7.5	244	234	100
10	252	232	80
20	271	233	70
30.4	279	233	80
41.2	283	232	60
51.1	289	232	50
63.0	301	232	40
73.3	214	232	30
83.8	322	232	20
100	366	—	—

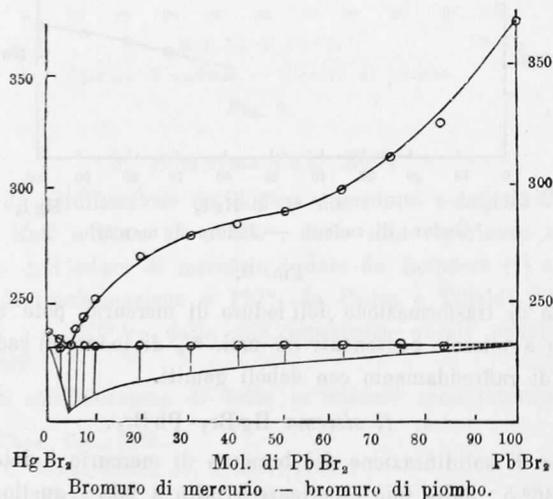


FIG. 4.

Riassumendo:

1. Il cloruro di bario dà col cloruro manganoso assai probabilmente un composto, la cui composizione varia tra 30 e 40 mol. % di cloruro manganoso.

2. Il cloruro di piombo dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico; analogamente si comporta il bromuro di piombo col bromuro di mercurio.

3. L'ioduro di cadmio dà cristalli misti in ogni rapporto coll'ioduro di mercurio.

Chimica agraria. — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde.* Nota di LUIGI BERNARDINI e GIUSEPPE MORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica agraria. — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso.* Nota di LUIGI BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

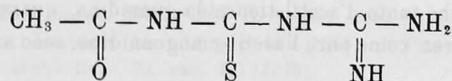
Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'acido tioacetico sulla cianguanidina.* (*Sintesi della metil-imino-tio-triazina*). Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1880, G. Prätorius-Seidler ⁽¹⁾, riprendendo in esame un'esperienza fatta sette anni prima dal Baumann ⁽²⁾, dalla quale risultava che l'acido tioacetico reagendo colla cianamide dà origine alla tiourea, potè dimostrare che accanto a questa sostanza si produce anche una certa quantità di *acetil-tiourea*, dovuta all'unione diretta dell'acido tioacetico colla cianamide.

Ora, avendo la cianamide una grande analogia di costituzione colla cianguanidina, mi parve interessante di cercare se l'acido tioacetico non fosse capace di addizionarsi anche a quest'ultima sostanza.

Si poteva sperare di giungere in questo modo alla *acetil-tioureido-guanidina*:



la quale poi, per eliminazione di una molecola d'acqua, avrebbe dovuto tras-

⁽¹⁾ J. f. pr. Ch. [2] XXI, 140 e 147 (1880).

⁽²⁾ Ber. VI, 1403 (1873).