

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

FILLOPIRROLO DALLA CHETAZINA DEL 2-4-5-TRIMETIL-3-ACETILPIRROLO.

Gr. 2 di chetazina vennero scaldati con 2 gr. di sodio e 20 cc. di alcool per 14 ore alla temperatura di 200-225°. Nell'aprire i tubi si osservano gli stessi fatti sopraccennati, e la separazione del fillopirrolo viene operata nello stesso modo. Il prodotto appena distillato al vapor d'acqua e spremuto su carta da filtro fonde a 64°. Per l'analisi venne tenuto nel vuoto prima su acido solforico, poi su  $P_2O_5$ .

È identico a quello descritto precedentemente. Tanto questo che il sud-descritto ulteriormente cristallizzati si portano a fondere a 66-67°; però con gravi perdite di prodotto, giacchè si alterano facilmente all'aria.

Calcolato per $C_9H_{15}N$		Trovato
N %	10,22	10,62

Insieme al composto descritto si formano in piccole quantità altri prodotti che studierò in seguito.

Ringrazio il laureando sig. Cesare Bertoni per l'aiuto prestatomi in queste ricerche.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti* <sup>(1)</sup>. Nota III di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una serie di Note antecedenti <sup>(2)</sup> furono esposti i risultati dell'analisi termica delle miscele binarie tra cloruri di elementi monovalenti e precisamente di quelle tra i cloruri di litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (tallosi). Fra queste restano ancora da esporre i risultati ottenuti sperimentando sulle miscele di cloruro di rubidio e cloruro rameoso. Scopo della presente Nota è appunto esporre i risultati dell'esame termico corredati da alcune ricerche per altra via, che si resero necessarie per l'interpretazione esatta del sistema.

Il diagramma di solidificazione risulta abbastanza complicato. Dal punto di solidificazione del cloruro di rubidio puro (716°) la curva di cristallizzazione primaria discende sino a circa 252° e a 51 mol. % di  $CuCl$  ove

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

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti. 20, 1° sem., 457, 758; 2° sem., 588.

notasi un evidente gomito, per discendere ulteriormente sino a circa 190° e a 60 mol % di cloruro rameoso ove si nota un nuovo gomito; finalmente la curva di cristallizzazione primaria discende ad un punto eutettico a 150° e a 68 mol % di CuCl, per risalire infine direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso puro (422°).

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 51 mol % di CuCl presentano, oltre all'inizio di cristallizzazione, un punto di arresto a temperature variabili da 232° a 260°, le cui durate non sono esattamente calcolabili, ma sono massime a 30, 33.3, 35 mol % di CuCl. Le curve di raffreddamento delle miscele da 20 a 60 mol % presentano inoltre un nuovo arresto a temperature variabili da 180° a 190°, il cui massimo di durata sta fra 53 e 60 mol %; quelle delle miscele da 60 a 100 mol % presentano oltre all'inizio di cristallizzazione solamente l'arresto eutettico a 150°, che si nota anche a concentrazioni molto inferiori di 60 mol % di CuCl. Inoltre le curve di raffreddamento delle miscele a 20, 30, 33.3, 35.40 presentano un netto punto d'arresto a 105°, cosicchè per certe concentrazioni, p. es. 40 mol % di CuCl, la curva di raffreddamento corrispondente presenta, oltre all'inizio di cristallizzazione, altri quattro punti di arresto.

Le temperature di arresto tanto a 250° quanto a 190° non possono corrispondere che alla formazione di due composti decomponibili per fusione, essendo da escludersi che l'arresto a 190° spetti ad una trasformazione allo stato solido del composto che si forma a 250°, per il fatto che mentre per quest'ultimo le durate di arresto sono massime per miscele da 20 a 40 mol % di CuCl, per il punto di arresto a 190° sono massime tra il 40 e 60 mol % di CuCl. L'arresto a 105° che si nota nelle curve di raffreddamento di alcune miscele (la miscela eutettica ha la sua temperatura di solidificazione a 150°) spetta certamente ad una trasformazione allo stato solido del composto che ha la sua temperatura di formazione a 250°, essendochè già per miscele a 50 mol % di CuCl detto arresto non è più visibile.

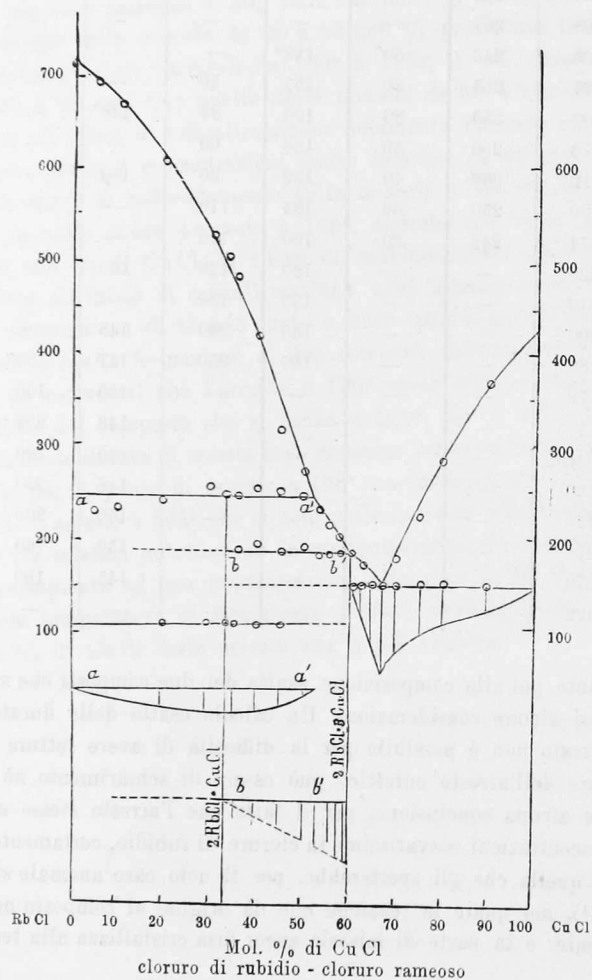
TABELLA.

Molecole % di Cu Cl	Temperature di cristallizza- zione primaria	Primo arresto	Durate in secondi	Secondo arresto	Durate in secondi	Arresto eutettico	Durate in secondi	Temperatura di trasforma- zione 2RbCl · CuCl
0	716°	—	—	—	—	—	—	—
5	694	232°	—	—	—	—	—	—
10	668	237	—	—	—	—	—	—
20	605	243	50''	192°	—	—	—	106°
30	527	255	80	183	50''	—	—	105
33.3	485	250	80	190	80	148°	—	105
35	470	250	80	186	60	—	—	104
40	412	260	40	192	90	150	—	105
45	300	250	60	185	110	—	—	104
50	274	248	20	190	170	—	—	—
53	220	—	—	180	120	150	—	—
55	210	—	—	183	160	—	—	—
58	200	—	—	180	250	148	—	—
60	180	—	—	180	250	147	80''	—
63	172	—	—	—	—	150	100	—
65	?	—	—	—	—	149	250	—
68	eutettico	—	—	—	—	150	380	—
70	180	—	—	—	—	148	250	—
75	210	—	—	—	—	150	200	—
80	278	—	—	—	—	150	160	—
90	370	—	—	—	—	145	100	—
100	422	—	—	—	—	—	—	—

In quanto poi alla composizione esatta dei due composti che si formano, sono da farsi alcune considerazioni. Un calcolo esatto delle durate dei loro punti di arresto non è possibile per la difficoltà di avere letture esatte; nè lo scomparire dell'arresto eutettico può essere di schiarimento, nè da esso si può dedurre alcuna conclusione, per il fatto che l'arresto stesso a volte apparisce a concentrazioni elevatissime in cloruro di rubidio, certamente di molto superiori a quella che gli spetterebbe, per il noto caso anomalo studiato da Tammann (1), nel quale la reazione che dà origine al composto non avviene completamente, e la parte di miscela ancor fusa cristallizza alla temperatura eutettica.

(1) Zeit. f. an. Ch., 45, 24 (1905).

Nel diagramma per semplificazione le durate degli arresti a 250° e a 190° sono state portate in segmenti proporzionali ai tempi e perpendicolari alle orizzontali  $a a'$ , e  $b b'$ . Non sono riportate le durate d'arresto a 105° e di questo son segnati con circoletto solo i punti di durata massima e questi riuniti con una retta continua; con tratteggiata per quelle concentrazioni alle quali si ha brevissima durata o l'arresto non appare addirittura. Con linea tratteggiata sono pure riuniti i punti che appariscono anormalmente, dato che ai composti che si formano spetta la composizione che verrà in seguito stabilita.



Per analogia cogli altri composti già noti, che i cloruri dei metalli alcalini del gruppo del potassio danno col cloruro rameoso, non si può trarre

alcuna deduzione, essendo che mentre per il cloruro di potassio ne è noto uno solo ( $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}$ ) trovato da soluzione acquosa dei componenti da Mitscherlich <sup>(1)</sup> e confermato per via termica da uno di noi <sup>(2)</sup>, da Poma e Gabbi <sup>(3)</sup> e da De Cesaris <sup>(4)</sup>; per il cloruro di cesio ne furono trovati, benchè solamente per via umida, due, ma diversi entrambi da quello del cloruro potassico e cioè  $3\text{CsCl} \cdot 2\text{CuCl}$  e  $\text{CsCl} \cdot 2\text{CuCl}$  <sup>(5)</sup>.

Poichè pel sistema  $\text{KCl} - \text{CuCl}$  si era avuto buon accordo fra i risultati dell'analisi termica e quelli della preparazione da soluzioni, noi abbiamo voluto seguire quest'ultimo metodo anche pel presente sistema.

Il modo di preparazione da noi seguito è simile a quello usato da Wells (loco cit.) per i composti tra cloruro di cesio e cloruro rameoso. Ad una soluzione di cloruro di rubidio, acida per acido cloridrico venne aggiunto cloruro rameoso e rame metallico per impedire il passaggio a sale rameico. Se la soluzione contiene eccesso di cloruro di rubidio, dopo completa dissoluzione del cloruro rameoso a caldo, per raffreddamento dei bianchissimi aghi, lunghi talvolta qualche centimetro. Fuori dell'acqua madre ed in presenza di umidità, questi cristalli divengono giallicci e poi assumono una tinta nettamente verde; l'acqua li decompone dando un residuo polverulento di cloruro rameoso. Tuttavia estratti dall'acqua madre e rapidamente asciugati tra carta assorbente, essi sono perfettamente stabili. La loro formazione è legata da limiti molto larghi di concentrazione della soluzione in cloruro di rubidio.

Analizzati tre campioni separatamente preparati, essi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per $2\text{RbCl} \cdot \text{CuCl}$
	I	II	III	
Cu % . . . . .	18.65	18.54	18.59	18.65
Rb . . . . .	—	50.15	49.85	50.14
Cl . . . . .	—	31.4	—	31.21
				100.00

Le percentuali trovate corrispondono perfettamente a quelle calcolate per  $2\text{RbCl} \cdot \text{CuCl}$ ; dai risultati ottenuti si vede chiaramente che il composto cristallizza senza acqua di cristallizzazione.

Se la concentrazione della soluzione è assai forte in cloruro rameoso, questo si deposita per primo in cristallini duri e bianchi, ma aumentando

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et Phys., 72, 384 (1830).

<sup>(2)</sup> Rendiconti Acc. Lincei, 20, 1° semestre, 457 (1911).

<sup>(3)</sup> Id., ibid., 464 (1911).

<sup>(4)</sup> Id., ibid., 597 (1911).

<sup>(5)</sup> Wells-Zeitschr. f. an. Ch., 5, 304 (1894).

la concentrazione in cloruro di rubidio si ottengono scagliette grigiastre decomponibilissime, i cui limiti di deposizione sono abbastanza ristretti, e che sottoposte all'analisi diedero i seguenti risultati:

	Trovato			Calcolato per 2 Rb Cl · 3 Cu Cl
	I	II	III	
Cu % . . . . .	35.60	35.70	35.22	35.39
Rb . . . . .	—	31.25	32.10	31.71
Cl . . . . .	—	32.78	—	32.90
				100.00

Come si vede anche in questo caso il composto cristallizza senz'acqua di cristallizzazione; la sua composizione è 2 Rb Cl · 3 Cu Cl. Di questo tipo è noto un composto tra cloruro ammonico e cloruro rameoso 2 NH<sub>4</sub> Cl · 3 Cu Cl (1).

Ammettendo ora che tali composti si formino anche per fusione dei componenti e riportando nel diagramma di solidificazione queste percentuali, l'arresto a 250° spetterebbe al composto 2 Rb Cl · Cu Cl analogo al composto 2 KCl · Cu Cl, quello a 190° al composto 2 Rb Cl · 3 Cu Cl, che viene così ad essere un composto decomponibile alla fusione, la cui temperatura di decomposizione coincide col massimo che gli spetterebbe, e finalmente l'arresto a 105° si deve ad una trasformazione allo stato solido del composto 2 Rb Cl · Cu Cl.

Come si può chiaramente vedere dal diagramma e dalla tabella, oltre che l'arresto eutettico anche l'arresto dovuto alla formazione di 2 Rb Cl · 3 Cu Cl appare a concentrazioni di molto superiori in cloruro di rubidio di quella del primo composto, rendendo così impossibile l'interpretazione esatta del diagramma.

La formazione del composto 2 KCl · Cu Cl tanto da soluzioni acquose quanto per fusione dei componenti rende lecita la deduzione che anche questi composti tra il cloruro di rubidio e il cloruro rameoso si comportino allo stesso modo, e che cioè la composizione dei composti che si formano da soluzione sia la stessa di quelli formantisi per fusione.

Come ho già fatto rilevare in una Nota (2) riassuntiva pare dai risultati ora esposti che la tendenza a dare complessi col cloruro rameoso, aumenti col crescere del peso atomico dei metalli alcalini. Io avevo perciò deciso di sperimentare col cloruro di cesio, anche perchè, come fu già detto, complessi tra questo sale ed il cloruro rameoso erano già noti e studiati per via umida. Non mi fu finora possibile attuare questo proposito perchè da nessuna delle principali case di prodotti chimici ci riuscì di procurarci la quantità necessaria di questo prodotto.

(1) Wells e Hulburt, Z. f. an. Ch., 10, 157 (1895).

(2) Questi Rendiconti, 20, 2° semestre, 503 (1911).