

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° 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 III di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

In questa Nota espongo i risultati ottenuti sperimentando le miscele, che finora non erano mai state studiate, del cloruro di zinco coi cloruri degli elementi bivalenti presi in considerazione nelle Note precedenti ⁽³⁾: e cioè le miscele coi cloruri di stronzio, di bario, di mercurio e di manganese. Queste, unitamente a quelle già studiate da G. Hermann ⁽⁴⁾ e da O. Menge ⁽⁵⁾, vengono a completare il quadro delle miscele possibili tra questo sale e gli altri cloruri.

Il sistema cloruro di zinco - cloruro di stronzio.

Secondo G. Hermann, il cloruro di zinco fonde a 261°,5 in accordo con Braun ⁽⁶⁾; secondo Menge, fonde a 271-274°.

Il cloruro di zinco da me usato era di Kahlbaum, fuso in cilindri, e conteneva piccole quantità di ossicloruro, di cui non venne tenuto conto nelle percentuali delle miscele, che venivano preparate introducendo un pezzetto di cloruro di zinco — corrispondente, presso a poco, alla quantità voluta — il più rapidamente possibile nella provetta che serviva poi alla fusione, tarata e chiusa con un buon tappo. Ripesando la provetta, si aveva il peso del cloruro di zinco, al quale si aggiungeva la quantità dell'altra componente necessaria per avere la miscela desiderata. Venne tenuto conto della perdita in peso del cloruro di zinco, dovuta a perdita d'acqua per fusione del sale, calcolata in media 1%.

Il cloruro di zinco bolle relativamente basso, verso i 700°: ma per aggiunta di altri sali, la sua tensione di vapore viene talmente abbassata, che, anche per miscele molto ricche in $ZnCl_2$, si può raggiungere una temperatura molto più alta, senza che la massa entri in ebollizione.

Il punto di solidificazione del sale da me usato giaceva in media a 275°. Le miscele venivano portate a fusione in atmosfera di azoto.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 17 agosto 1912.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 20.

⁽⁴⁾ Zeit. f. an. Ch. 71, 257, 1911.

⁽⁵⁾ " " " 72, 162, 1911.

⁽⁶⁾ Pogg. Ann. 154, 190.

Dal punto di solidificazione del cloruro di stronzio la curva di cristallizzazione primaria discende circa a 46 mol. % di cloruro di stronzio, ove si nota un evidentissimo gomito a 476°; indi discende, prima assai lentamente, poi rapidamente, al punto di solidificazione del cloruro di zinco, pra-

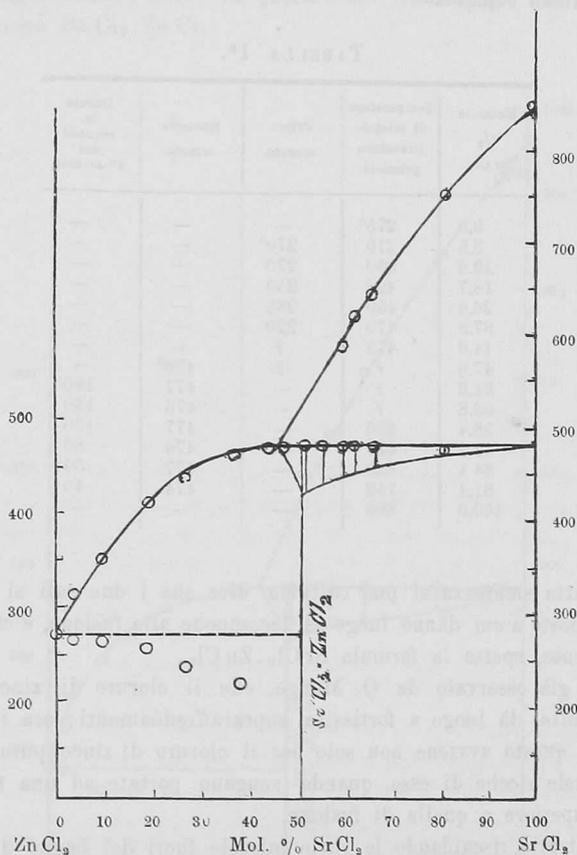


FIG. 1. — Cloruro di zinco e cloruro di stronzio.

ticamente, a 100 mol % di ZnCl₂. Tutte le miscele da 46 a 100 mol % di SrCl₂ hanno nella loro curva di raffreddamento un punto d'arresto a 476°, che ha la sua massima durata circa a 50 mol %. Si noti che per la miscela da 46 a 53.8 mol % SrCl₂ non si nota l'inizio di cristallizzazione, e che il punto di gomito venne individuato per estrapolazione grafica della curva di deposizione primaria delle miscele più ricche in cloruro di stronzio.

Per le miscele da 0 a 47 mol % di SrCl₂ si nota, oltre all'inizio di cristallizzazione, un punto di carattere eutettico, la cui temperatura è di

poco inferiore al punto di solidificazione del cloruro di zinco stesso. Coll'aumentare delle percentuali in SrCl_2 , questo punto si abbassa, e, più che un arresto, diviene un rallentamento. Nel diagramma 1 e nella tabella 1 non sono date le durate di questi punti, che non essendo molto regolari, non avrebbero alcun significato.

TABELLA 1^a.

Molecole % SrCl_2	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Primo arresto	Secondo arresto	Durate in secondi del 2° arresto
0,0	275°	—	—	—
3,5	310	270°	—	—
10,0	350	270	—	—
18,7	422	250	—	—
26,6	450	235	—	—
37,9	470	220	—	—
44,6	473	?	—	—
47,0	?	?	476°	—
51,6	?	—	477	190"
53,8	?	—	476	150
58,4	580	—	477	100
62,2	620	—	476	80
64,1	650	—	477	60
81,1	752	—	474	40
100,0	860	—	—	—

Con tutta sicurezza si può tuttavia dire che i due sali si combinano, che il composto a cui danno luogo si decompone alla fusione, e che a questo, verosimilmente, spetta la formula $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$.

Venne già osservato da O. Menge, che il cloruro di zinco, se rifuso parecchie volte, dà luogo a fortissimi sopraraffreddamenti; ora io ho osservato che questo avviene non solo per il cloruro di zinco puro, ma anche per le miscele ricche di esso, quando vengano portate ad una temperatura di molto superiore a quella di fusione.

Al contrario, riscaldando le varie miscele fuori del bagno di sabbia ed interrompendo il riscaldamento non appena avvenuta la fusione completa, la miscela cristallizza molto più regolarmente. Se invece si prolunga il riscaldamento, la massa, per raffreddamento, diviene sempre più vischiosa, dimodochè è impossibile l'agitazione, sino a che indurisce in una massa vetrosa trasparente, che solamente a temperatura assai bassa diviene cristallina ed opaca.

La miscela eutettica scompare in vicinanza della presunta composizione del composto: ma non si hanno dati sufficienti per stabilire se questo sia dovuto al formarsi di soluzioni solide tra il cloruro di zinco ed il composto stesso, oppure agli inconvenienti sopra esposti.

Il sistema cloruro di zinco - cloruro di bario.

Il diagramma di solidificazione (fig. 2) risulta completamente analogo a quello precedente. Nel corso delle esperienze si notarono le stesse irregolarità di congelamento; anche in questo caso il composto che si forma ha la composizione $BaCl_2 \cdot ZnCl_2$.

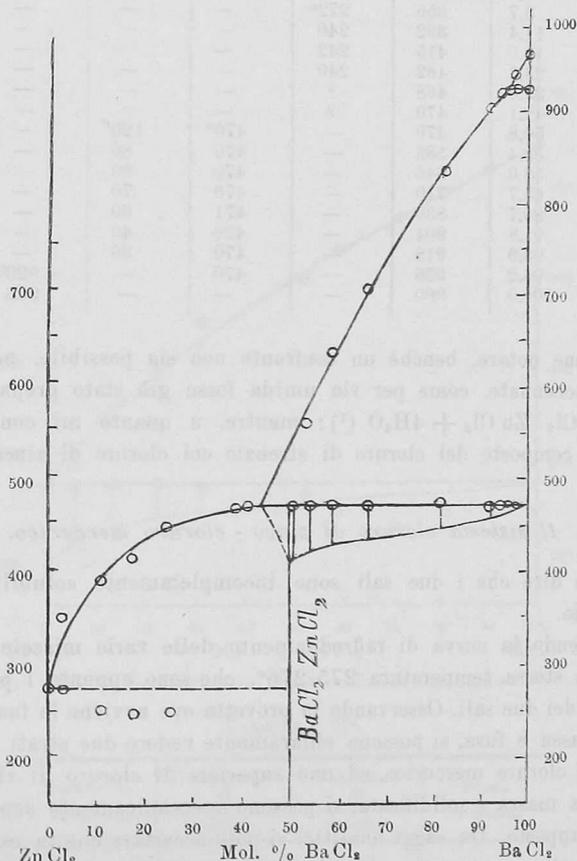


FIG. 2. — Cloruro di zinco e cloruro di bario.

La temperatura di formazione di quest'ultimo è leggermente più bassa di quella del composto $SrCl_2 \cdot ZnCl_2$, 470° . Lo scomparire dell'arresto eutettico in vicinanza del composto dalla parte del cloruro di zinco è ancor più accentuato che non nel caso precedente. Nella tabella 2^a sono riuniti i dati termici relativi a questo sistema:

TABELLA 2^a.

Molecole % Ba Cl ₂	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Primo arresto	Secondo arresto	Durate in secondi del 1° arresto	Trasforma- zione di Ba Cl ₂
0.0	275°	—	—	—	—
3.7	356	272°	—	—	—
11.4	392	240	—	—	—
18.0	415	242	—	—	—
25.5	462	240	—	—	—
39.0	468	?	—	—	—
42.1	470	?	—	—	—
50.8	470	—	470°	120''	—
53.4	535	—	470	80	—
58.0	645	—	470	80	—
65.7	710	—	470	70	—
80.7	830	—	471	60	—
91.8	904	—	470	40	—
93.0	918	—	470	30	—
96.2	936	—	470	—	923''
100.0	960	—	—	—	923

Conviene notare, benchè un confronto non sia possibile, per le ragioni più volte accennate, come per via umida fosse già stato preparato un sale doppio $Ba Cl_2 \cdot Zn Cl_2 + 4H_2O$ (¹); mentre, a quanto mi consta, non era noto alcun composto del cloruro di stronzio col cloruro di zinco.

Il sistema cloruro di zinco - cloruro mercurico.

Si può dire che i due sali sono incompletamente solubili anche allo stato liquido.

Costruendo la curva di raffreddamento delle varie miscele, si trova un arresto alla stessa temperatura 275-276°, che sono appunto i punti di solidificazione dei due sali. Osservando la provetta ove avviene la fusione, quando tutta la massa è fusa, si possono chiaramente vedere due strati liquidi: uno inferiore, di cloruro mercurico, ed uno superiore di cloruro di zinco; quando poi tutta la massa è solidificata, si possono meccanicamente separare le due masse sovrapposte. Da saggi analitici si poté accertare che in esse sono contenute, rispettivamente, tracce di cloruro di zinco e tracce di cloruro mercurico.

Le miscele poterono essere riscaldate ben poco al disopra del loro punto di fusione, data la grande vicinanza di questo col punto di ebollizione del cloruro mercurico, la tensione di vapore del quale non viene abbassata per aggiunte di cloruro di zinco pel fatto che questo vi è quasi insolubile anche allo stato fuso.

(¹) Warner, J. B., 1873, pag. 665.

Il sistema cloruro di zinco - cloruro manganoso.

La curva di deposizione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro manganoso a quello del cloruro di zinco, praticamente, a 100 mol % di cloruro di zinco. La temperatura dell'arresto eutettico coincide con quella di solidificazione di $ZnCl_2$, ma però decresce coll'aumentare della

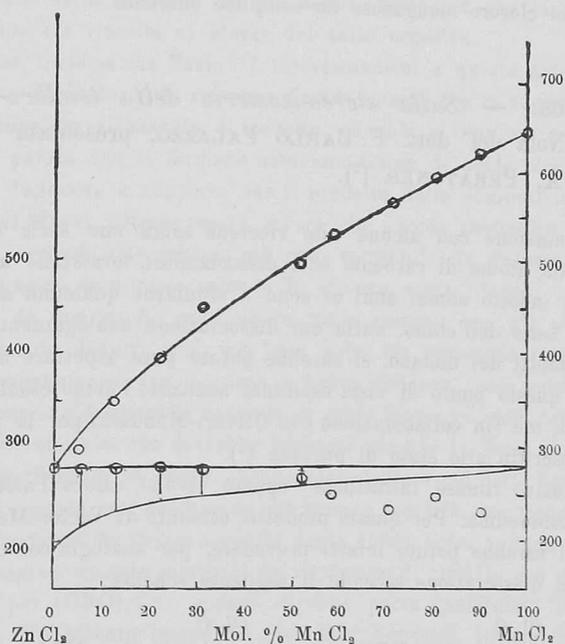


FIG. 3. — Cloruro di zinco e cloruro manganoso.

TABELLA 3^a.

Molecole % di $MnCl_2$	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi
0.0	275°	—	—
5.4	295	275°	120"
12.0	350	276	90
22.7	390	276	80
30.5	452	267	70
52.3	496	265	60
57.3	530	250	60
70.5	566	230	—
80.5	590	240	—
90.2	610	230	—
100.0	650	—	—

percentuale di cloruro manganoso. Pare tuttavia lecito il concludere che i due sali non danno soluzioni solide, o le danno in rapporti limitatissimi.

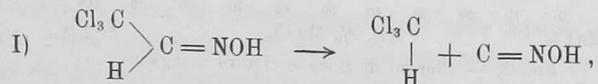
Riassumendo:

- 1) il cloruro di zinco dà, coi cloruri di stronzio e di bario, due composti decomponibili alla fusione $\text{Sr Cl}_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$ e $\text{Ba Cl}_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$;
- 2) col cloruro mercurico, due strati liquidi;
- 3) col cloruro manganoso un semplice eutettico.

Chimica. — *Sulla stereo-isomeria della triclورو-acetaldo-*
sima (1). Nota del dott. F. CARLO PALAZZO, presentata dal Corri-
spondente A. PERATONER (2).

In connessione con alcune mie ricerche sopra una serie di sostanze azotate ad un atomo di carbonio che, dissociandosi, forniscono acido fulminico (3), fui indotto alcuni anni or sono a studiarne qualcuna appartenente invece alla serie dell'*etano*, dalla cui dissociazione, analogamente come dai derivati suddetti del metano, si sarebbe potuto pure aspettare acido fulminico. E da questo punto di vista esaminai anzitutto l'acido ossal-monoidrossammico, da me (in collaborazione con Oliveri-Mandalà) per la prima volta isolato e descritto allo stato di purezza (4).

Il tentativo rimase infruttuoso, epperò rivolsi allora l'attenzione alla triclورو-acetaldoossima. Per questo prodotto, ottenuto da Victor Meyer sin dal 1891 (5), si sarebbe potuto infatti prevedere, per analogia col contegno del cloralio, una dissociazione secondo il seguente schema:



dissociazione, la quale appariva ancora più probabile in considerazione di un fatto già osservato dallo stesso Meyer, e da lui non interamente chiarito: il contegno della cloral-ossima rapporto agli alcali.

In questa reazione — la quale è talvolta così violenta da assumere il carattere di vera e propria esplosione — non si forma, è vero, cloroformio,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 19 ottobre 1912.

(3) Questi Rendiconti, 16, I, 545 (1907); Atti del Congresso dei Naturalisti e Medici tedeschi tenuto in Colonia nel 1908, pag. 95; Gazzetta, 39, II, 249 (1909).

(4) Atti del VII Congresso internazionale di Chimica applicata. Sezione IV A, 1, pag. 247 (1909).

(5) Annalen, 264, 118.