

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

2°) che i semiassi polare ed equatoriale, di tale ellissoide, stanno fra loro come $1: \frac{1}{\sqrt{2}}$, talchè la diagonale del rettangolo costituito sopra di essi forma col semiasse Oz un angolo χ avente per seno $\frac{1}{\sqrt{3}}$;

3°) che nella rotazione in questione la verticale è diretta, rispetto al corpo, secondo un diametro del piano meridiano baricentrale zOG , giacendo il baricentro G al disopra di O (1).

Da tuttocì si raccoglie che la condizione di stabilità $\text{sen}^2 \vartheta_0 < \frac{1}{3}$ equivale al fatto geometrico che l'inclinazione di Oz sulla verticale è minore di χ , od anche [cfr. la figura] al fatto che la verticale appartiene alla regione tratteggiata del piano meridiano baricentrale. È questo l'unico caso in cui rimangono modificate le conclusioni del Levi-Civita. Tutte le rotazioni a_3 erano state considerate instabili, essendosi l'Autore riportato alla (non esauriente) constatazione che la forma H_2 [formula (3)] non è definita.

Chimica — *Sulla capacità degli alogenuri potassici di dare soluzioni solide ad alta temperatura* (2). Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAM (3).

Ho accennato in altra Nota alla diversità di risultati e di conclusioni cui hanno condotto le esperienze di miscibilità ad alta temperatura tra gli alogenuri potassici eseguite da me e G. Pampanini e contemporaneamente da Wrzesnewsky.

Le nostre ricerche sono state pubblicate nello scorso novembre in questi Rendiconti (4); quelle di Wrzesnewsky nel Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. (5) e più tardi nella Zeit. f. anorg. Chemie (6).

Riassumo brevemente i risultati ottenuti.

Le esperienze di Wrzesnewsky e le nostre per le due coppie *cloruro-bromuro* e *bromuro-ioduro* portano alla conclusione concorde che la solubilità tra i due sali allo stato solido a temperatura elevata è completa, però le temperature di solidificazione delle miscele saline risultano molto diverse:

(1) Cfr. Levi-Civita, Rend. Acc. Lincei, vol. X, pag. 342, anno 1901.

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

(3) Pervenuta all'Accademia il 25 agosto 1912.

(4) Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 572, 1911.

(5) Journ. Russ. Chem. Ges., 41, 1382; C. B. 1912, 1° sem., pag. 464.

(6) Zeit. f. anorg. Chemie, 74, 95, 1912.

queste temperature per la coppia KCl-KBr sono rappresentate da una curva a minimo; secondo Wrzesnewsky questo minimo è di 32°, secondo le nostre esperienze di 6° più basso della temperatura di solidificazione del componente che fonde a più bassa temperatura (bromuro); le temperature di solidificazione della coppia KBr-KJ sono rappresentate pure da curva a minimo, secondo Wrzesnewsky di 91°, secondo le nostre esperienze di 14° più basso di quella dell'ioduro.

Le esperienze sulla coppia *cloruro-ioduro* portano a diverse conclusioni sulla solubilità allo stato solido alle temperature prossime alla fusione. Secondo Wrzesnewsky essa sarebbe completa, secondo le nostre ricerche invece sarebbe limitata, mancando l'esistenza di soluzioni solide per lo meno alle concentrazioni da 49 a 91 % mol. KCl. La curva di cristallizzazione dalle esperienze di Wrzesnewsky risulta continua a minimo, dalle mie esperienze risulta costituita di due rami incontrantisi in un punto eutettico; e cioè, mentre nel primo caso nel raffreddamento di tutte le varie miscele di sali si ha solo un deposito di cristalli misti entro un intervallo di temperatura più o meno largo, nel secondo caso per le miscele comprese tra 49 e 91 mol. % KCl a un deposito di cristalli misti a temperature variabili con la composizione del fuso segue a una temperatura inferiore costante eutettica, il deposito di una miscela eterogenea di cristalli misti aventi le composizioni dei cristalli misti limiti. Nella massa completamente solida per concentrazioni da 20 a 90 mol. % KCl, Wrzesnewsky osserva una seconda variazione termica a temperature più basse di 100-150° della temperatura di solidificazione; a queste temperature corrisponderebbe una scomposizione dei cristalli misti formati, che secondo le nostre ricerche non dovrebbero esistere. Anche per questa coppia le temperature di inizio di solidificazione e la curva che ne risulta non sono concordi, però le diversità sono meno profonde: la minima temperatura di cristallizzazione è, secondo Wrzesnewsky, 96° inferiore al punto di solidificazione dell'ioduro, la nostra temperatura eutettica 80° più bassa di questo punto.

Le diversità dei risultati ottenuti da Wrzesnewsky e da noi sono molto rilevanti e non trovano una facile spiegazione.

I metodi che seguimmo nelle nostre ricerche sono quelli comunemente usati e seguiti anche da Wrzesnewsky secondo quanto risulta dalla sua Nota. Le miscele saline venivano fuse in crogiolo di platino in forno a resistenza di filo di nichel; nella massa fusa era immerso un termoelemento Pt-Pt-Rd. La velocità di raffreddamento veniva regolata in modo che ogni 10 secondi (intervallo di lettura) la temperatura si abbassava di 3-4 gradi. Le quantità di miscela adoperate erano di 15 grammi (in qualche caso 30 gr. con ugual risultato).

Seguendo questi metodi ottenemmo i risultati esposti nella Nota precedente ed in questa riassunti, che io credo rispondenti ai veri fenomeni che avvengono nella solidificazione.

Le coppie *cloruro-bromuro* e *bromuro-ioduro* erano state studiate antecedentemente da Ruff e Plato⁽¹⁾ che avevano determinato le temperature di cristallizzazione delle miscele dei sali. Questi autori non danno i valori numerici delle temperature, ma li rappresentano graficamente e ne tracciano la curva di cristallizzazione; questa per la coppia KCl-KBr ha un minimo di 10° dalla temperatura di solidificazione del componente che fonde a più bassa temperatura; per la coppia KBr-KJ non ha minimo, ma si mantiene costante da 0 a 30 mol. % di ioduro. Questi risultati si accordano con quelli ottenuti da noi e le piccole differenze si possono spiegare per i sali diversi adoperati e per piccole diversità nel modo di operare.

La coppia *cloruro-ioduro* era stata studiata precedentemente da Le Chatelier⁽²⁾ e da Ruff e Plato⁽³⁾ per ciò che riguarda gli inizi di cristallizzazione delle miscele. La curva di cristallizzazione che si può costruire in base ai dati di Le Chatelier e la curva tracciata da Ruff e Plato. sono di forma simile alla nostra curva, cioè verosimilmente costituite di due rami che s'incontrano ad angolo nel punto di minima temperatura di cristallizzazione. Nella curva di Le Chatelier i due rami s'incontrano a circa 50 % mol. KCl, in quella di Ruff e Plato a 47 % mol. KCl.

Dalle esperienze di Le Chatelier e di Ruff e Plato non si poteva concludere se la solubilità tra cloruro e ioduro fosse completa o limitata. Le nostre esperienze hanno mostrato in modo non dubbio che questa non è completa, poichè le miscele da 49 a 90 % mol. KCl mostrano, dopo il rallentamento all'inizio di cristallizzazione, un arresto a temperatura costante (varia da 600° a 597°), temperatura che corrisponde alla temperatura minima di cristallizzazione primaria. La durata di questo arresto è massima per le miscele di composizione prossima a 49 % mol. KCl e va diminuendo verso 90 % mol. KCl fino ad essere appena visibile a questa concentrazione. Per ciò che riguarda la completa solubilità per concentrazioni da 40 a 49 % mol. KCl e l'esistenza di eutettico per queste concentrazioni, ho già detto nelle Note precedenti.

Dopo che venni a conoscenza del lavoro di Wrzesnewsky, ho voluto ripetere alcune esperienze su questo sistema cercando di variare le condizioni di esperienza; queste esperienze vennero condotte fondendo il miscuglio salino in provette immerse in bagno di sabbia: la velocità di raffreddamento era di circa 5 gradi ogni 10 secondi. Ecco i risultati ottenuti in queste nuove esperienze:

1) KCl 28 % mol.: la cristallizzazione s'inizia a 620° con rallentamento di temperatura e continua fino a 600° (temperatura eutettica); a

(¹) Berichte, 36, 2357 (1903)

(²) C. R., 118, 350 (1894).

(³) Loc. cit.

questa temperatura non si ha alcun arresto sensibile corrispondente a una cristallizzazione eutettica.

2) KCl 42 % mol.: la cristallizzazione ha luogo a 600° con arresto lungo di temperatura.

3) KCl 60 % mol.: la cristallizzazione s'inizia a 640° con rallentamento; a 598° si ha un arresto di temperatura.

4) KCl 80 % mol.: la cristallizzazione s'inizia a 704° con rallentamento; si ha un secondo arresto a 598°.

5) KCl 95 % mol.: la cristallizzazione s'inizia a 762° con rallentamento; nessun arresto o rallentamento intorno a 600°.

Questa serie di esperienze conferma che ad alte temperature, prima che intervenga la fusione, esistono soluzioni solide di concentrazione 28 e 95 % mol. KCl (esperienze 1-5), non esistono soluzioni solide di concentrazione 60 e 80° mol. KCl (esper. 3-4). L'esperienza 2 ci conferma l'impossibilità di decidere termicamente sulla completa solubilità e sull'esistenza dell'eutettico per alcune concentrazioni inferiori alla concentrazione eutettica, 49 mol. % KCl.

Ho esposto in altra Nota ⁽¹⁾ le esperienze eseguite con i corrispondenti sali sodici, e ho fatto notare come i risultati siano analoghi a quelli per i sali potassici. Anche questa analogia può essere una buona conferma dei risultati ottenuti da noi per i sali potassici. Come per i potassici, le mie esperienze erano in buon accordo anche per i sali sodici con i risultati ottenuti per due coppie da Ruff e Plato.

Raccolgo in una tabella le differenze tra le temperature di cristallizzazione del sale puro a punto di fusione inferiore e la minima temperatura di cristallizzazione del miscuglio secondo Le Chatelier, Ruff e Plato, Amadori e Pampanini, Wrzesnewsky per i sali potassici, aggiungendo anche di confronto quella per i sali sodici di Ruff e Plato e di Amadori.

MISCELE SALINE	SALI POTASSICI				SALI SODICI	
	Le Chatelier	Ruff e Plato	Amadori e Pampanini	Wrzesnewsky	Ruff e Plato	Amadori
Cloruro-Bromuro . . .	—	10	6	32	0	4
Bromuro-Ioduro	—	0	14	91	—	17
Cloruro-Ioduro	65	70	80	96	80	84

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XXI, 1° sem., pag. 467.

Nota aggiunta durante la correzione delle bozze.

Dopo la presentazione di questa Nota sono venute a conoscenza che nel laboratorio di mineralogia di Lipsia erano state eseguite, sotto la direzione del prof. R. Nacken, esperienze termiche sulle tre coppie di sali sodici e di sali potassici.

Le ricerche sui sali sodici furono compiute da E. Schober e pubblicate nella sua tesi di laurea (Lipsia 23 maggio 1912): i risultati ottenuti si accordano completamente con i miei per tutte le tre coppie, salvo piccole differenze inevitabili.

Le ricerche sui sali potassici furono compiute da E. Flach, ma non furono ancora pubblicate: il dottor Flach mi comunicò privatamente i risultati ottenuti dicendo che i diagrammi di fusione delle coppie KCl-KBr e KBr-KJ accordano *completamente* con i miei salvo insignificanti differenze nei valori assoluti delle temperature. Anche le sue ricerche sul sistema KCl-KJ sono in accordo con le mie e dimostrano la incompleta solubilità allo stato solido fra questi due sali: la solubilità dell'ioduro in cloruro sarebbe anche inferiore a quella data da me: sulla solubilità a concentrazioni inferiori in cloruro all'eutettica anche secondo Flach non si può trarre alcuna sicura conclusione, ottenendo egli pure in vicinanza all'eutettica temperature di cristallizzazione iniziale assai prossime alla temperatura eutettica.

M. A.

Chimica. — *Su alcune incompatibilità farmaceutiche del salolo* (¹). Nota di I. BELLUCCI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nella pratica farmaceutica avviene molto di frequente che due sostanze medicamentose solide, perfettamente asciutte, mescolate insieme alla temperatura ambiente diano origine subito, o dopo un contatto più o meno prolungato, ad una massa di consistenza liquida o pastosa, in luogo di conservare l'originario stato solido.

Tali fenomeni di incompatibilità sono molto numerosi, specialmente fra quelle sostanze organiche d'uso farmaceutico che derivano dalla serie aromatica, ed abbracciano anche medicinali in grande voga e prescritti quindi con grande frequenza.

Ne viene di conseguenza che l'associazione di tali medicinali nel maggior numero dei casi deve essere evitata in cartine ed anche in *cachets* o per lo meno accompagnata da una sostanza inerte ed assorbente, intimamente mescolata.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.