

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

Per avere il quadro completo delle miscele sperimentabili coll'analisi termica tra i cloruri di Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg^{..}, Sn^{..}, Pb^{..}, Mn^{..}, ne restavano ancora tre non ancora studiate nè da me nè da G. Hermann ⁽³⁾ e da O. Menge ⁽⁴⁾, e precisamente le tre del cloruro di magnesio coi cloruri di stronzio, bario e manganoso.

Il sistema cloruro di magnesio - cloruro di stronzio.

Il cloruro di magnesio anidro può fondere inalterato, ed il suo punto di solidificazione, secondo Menge (loc. cit.), giace a 711°; tuttavia, essendo assai difficile l'ottenere del cloruro di magnesio perfettamente anidro e privo di ossicloruro, il punto di solidificazione dato deve attribuirsi, come fece osservare lo stesso Menge, ad un cloruro di magnesio contenente almeno 0,66 % di ossido di magnesio.

Il cloruro di magnesio da me usato proveniva dalla ditta Kahlbaum. Sottoposto all'analisi, esso diede i seguenti risultati:

	Trovato	Calcolato
Mg	24.47	25.57
Cl.	69.92	74.43
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00

Da questi dati si può calcolare che il cloruro di magnesio conteneva 93.71 % di cloruro di magnesio, e 1.11 % di ossido; il resto, naturalmente, e cioè 5.18 %, doveva attribuirsi ad acqua. Analizzati alcuni campioni dopo la fusione, si potè vedere come la quantità di ossido rimanesse pressochè invariata.

Un tale cloruro di magnesio, sottoposto a riscaldamento, fonde in un liquido lattiginoso: fatto, questo, certamente dovuto alla scarsa solubilità dell'ossido di magnesio nel cloruro in queste condizioni.

In tutti i sistemi nei quali il cloruro di magnesio è uno dei componenti, le percentuali di MgCl₂ vennero corrette in base ai dati analitici; le miscele venivano preparate con lo stesso procedimento col quale venivano preparate le miscele contenenti cloruro di zinco.

Il punto di fusione del cloruro di magnesio adoperato risultò a 712°; per crescenti aggiunte di cloruro di stronzio, la curva di deposizione primaria

⁽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⁾ Zeit. für an. Ch., 71, 257, 1911.

⁽⁴⁾ Ibid., 72, 162, 1911.

si abbassa sino a 575° a 50 mol. % circa di SrCl_2 , indi si innalza direttamente al punto di solidificazione di quest'ultimo sale. Dalle durate eutetiche delle miscele più ricche rispettivamente in cloruro di magnesio e in cloruro di stronzio, pare potersi escludere la formazione di soluzioni solide, mentrechè il cloruro di calcio, secondo le esperienze del Menge, scioglie allo stato solido una certa quantità di cloruro di magnesio (tabella I, fig. 1).

TABELLA I.

Molecole % di SrCl_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0.0	712°	—	—
6.5	700	532°	—
13.6	675	535	20''
28.7	660	536	50
34.2	585	535	90
42.1	—	535	110
49.4	ent.	535	140
59.8	680	536	100
73.8	770	535	60
85.2	825	535	30
100.0	860	—	—

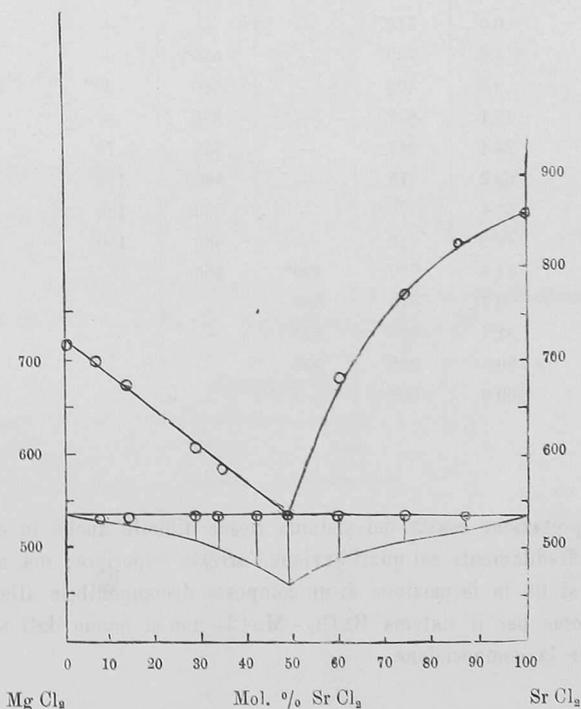


FIG. 1. — Cloruro di magnesio e cloruro di stronzio.

Le durate eutettiche per tutti questi sistemi si riferiscono a 10 grammi di miscela.

Il sistema cloruro di magnesio - cloruro di bario.

Il sistema è analogo a quello del cloruro manganoso col cloruro di bario, già da me studiato (¹). Le due curve di deposizione primaria si tagliano in un punto eutettico a 36 mol. % di BaCl₂ e a 556° circa. Per le miscele più ricche in BaCl₂, p. e. quella a 54.8 mol. %, si nota un arresto a 590° oltre a quello a 556°, e, per quella a 63 mol. % solamente l'arresto a temperatura superiore; per miscele ancor più ricche in cloruro di bario, questo arresto si abbassa di nuovo, fino a raggiungere la temperatura eutettica (tabella II, fig. 2).

TABELLA II.

Molecole % di BaCl ₂	Temperature di cristallizz. primaria	1° arresto	2° arresto	Durate, in secondi, del 2° arresto
0.0	712°	—	—	—
5.6	700	—	555°	—
9.3	690	—	560	30"
17.1	672	—	556	—
24.4	642	—	555	70
28.2	615	—	560	100
32.4	576	—	552	180
42.0	610	—	560	100
54.8	750	590°	560	—
63.7	810	580	—	—
81.4	895	570	—	—
90.3	908	556	—	—
100.0	960	—	—	—

L'interpretazione esatta del sistema riesce difficile anche in causa dei forti sopraraffreddamenti coi quali avviene l'arresto superiore; ma, assai probabilmente, si ha la formazione di un composto decomponibile alla fusione, del quale, come per il sistema BaCl₂ - MnCl₂ non si hanno dati sufficienti per stabilirne la composizione.

(¹) Questi Rendiconti, XXI, 1° sem., 1912, pag. 208.

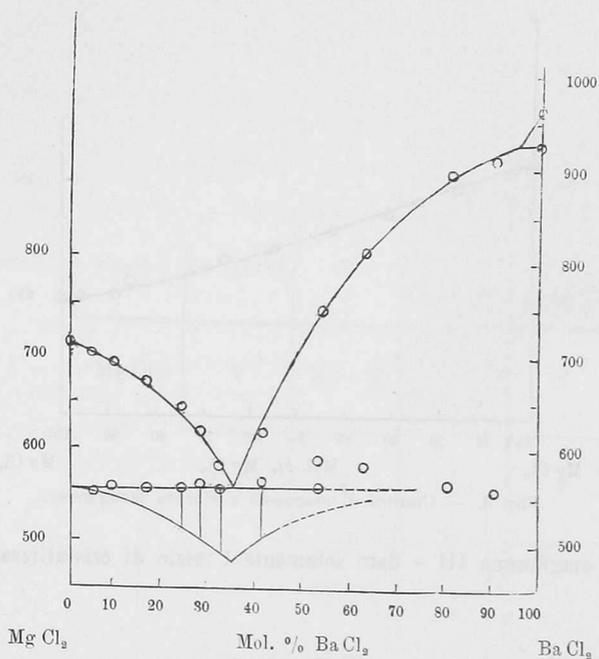


Fig. 2. — Cloruro di magnesio e cloruro di bario.

Il sistema cloruro di magnesio - cloruro di manganese.

I due componenti sono completamente solubili tanto allo stato liquido quanto allo stato solido.

Tutte le miscele cristallizzano in un intervallo assai ristretto, a temperature intermedie a quelle dei componenti (tabella III).

TABELLA III.

Molecole % di $MnCl_2$	Inizio di cristallizzazione
0.0	712°
16.3	708
24.7	699
31.2	688
43.4	680
55.0	672
64.7	667
85.9	656
88.4	652
95.0	652
100.0	650

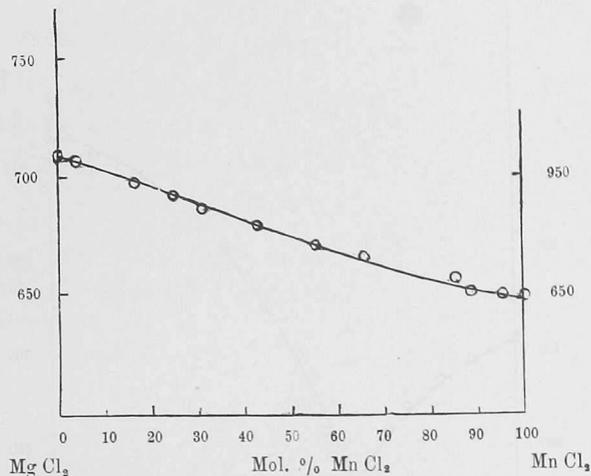


FIG. 3. — Cloruro di magnesio e cloruro manganoso.

Nel diagramma III è dato solamente l'inizio di cristallizzazione.

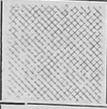
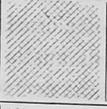
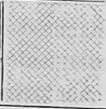
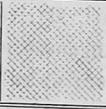
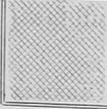
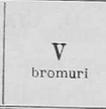
CONCLUSIONI.

Con questi sistemi e con quelli sperimentati, da G. Hermann e da O. Menge, e già più volte citati, il quadro delle miscele binarie sperimentabili tra i cloruri di Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg^{..}, Sn^{..}, Pb^{..}, Mn^{..} viene ad essere completato. Per meglio osservare i risultati ottenuti, nella tavola seguente sono raccolti tutti i sistemi sperimentati: per questi servono sempre le indicazioni date da Bruni⁽¹⁾ e già da me usate altra volta. Sono segnati con asterisco i sistemi che non vennero sperimentati da me.

Come venne già osservato in una Nota precedente, la tendenza a combinarsi è assai scarsa: delle 37 coppie sperimentate, solamente quattro danno origine a composti; e cioè: SrCl₂ - ZnCl₂, BaCl₂ - ZnCl₂, MgCl₂ - BaCl₂, MnCl₂ - BaCl₂. Di questi, a quanto mi consta era stato preparato solamente un composto tra il cloruro di zinco ed il cloruro di bario.

Passando ora a considerare i rapporti di isomorfismo, nel gruppo degli alcalino-terrosi si vede come questi diano soluzioni solide coi loro omologhi immediati soluzioni solide che si scindono a bassa temperatura pel sistema CaCl₂ - SrCl₂, ed un semplice eutettico tra i due estremi della serie.

(1) Feste Lösungen und Isomorphismus.

Ca Cl ₂	$\frac{X-X}{V}$	V	* o X	* V	X — X		* V	V	$\frac{X-X}{V}$
Sr Cl ₂	X — X	V	SrCl ₂ ·ZnCl ₂	V			X — X	V	
Ba Cl ₂	composto ?	BaCl ₂ ·ZnCl ₂	V			X — X	composto ?		
Mg Cl ₂	* V	* X — X		* V	* V	X — X			
Zn Cl ₂	* V	==	* V	* V	V				
Cd Cl ₂	X — X ioduri	V	V	X — X					
Hg Cl ₂		V bromuri							
Sn Cl ₂	X — X	V							
Pb Cl ₂	V								
Mn Cl ₂									

Notevole è il fatto che il comportamento dei sistemi formati dai cloruri di magnesio, zinco e cadmio, sia perfettamente analogo a quello delle leghe metalliche tra gli stessi elementi: il cloruro di magnesio e il cloruro di cadmio sono miscibili in ogni rapporto allo stato solido, mentre il cloruro di zinco è completamente — o quasi — insolubile in questi cloruri. È pure notevole il fatto che mentre il ioduro di cadmio e il ioduro di mercurio sono completamente miscibili allo stato solido, il cloruro di zinco e il cloruro mercurico danno, fatto abbastanza raro tra sali, due strati liquidi.

Come vedemmo, i cloruri di stagno e piombo danno cristalli misti tra loro in ogni rapporto; osservando il loro comportamento cogli altri cloruri del secondo gruppo, all'infuori della completa miscibilità allo stato solido del cloruro di piombo coi cloruri di stronzio e bario, nessun altro fatto è degno di nota. Interessante sarebbe il potere sperimentare le coppie del cloruro stannoso coi cloruri di stronzio e bario, le quali dovrebbero seguire il comportamento di quelle del cloruro di piombo.

In quanto poi al comportamento del cloruro manganoso con tutti i cloruri citati, si rivela subito una grande analogia di comportamento del cloruro manganoso stesso col cloruro di cadmio: entrambi danno soluzioni solide col cloruro di calcio (le soluzioni solide del cloruro manganoso si scindono a bassa temperatura): allo stesso modo si comportano col cloruro di magnesio, mentrechè entrambi danno semplici eutettici col cloruro di zinco; tuttavia, mentre il cloruro di cadmio dà, col cloruro di bario, un semplice eutettico, il cloruro di magnesio e il cloruro manganoso collo stesso sale danno molto verosimilmente un composto.

Chimica. — Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota III di G. SCAGLIARINI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

De Koninck ⁽³⁾ ha accertato la formazione di nitrito mercurico trattando nitrato mercurioso con una quantità insufficiente di un nitrito alcalino; contemporaneamente si ebbe separazione di mercurio metallico. Ray ⁽⁴⁾ lo preparò evaporando nel vuoto su acido solforico la soluzione ottenuta per trattamento del cloruro mercurico con nitrito d'argento. Il nitrito di mercurio in aghi gialli chiari è oltremodo deliquescente ed instabile. Lo stesso autore ⁽⁵⁾ poi studiò una serie di nitriti mercurici basici che si ottengono per successiva idrolisi con acqua del nitrito mercurioso. Il nitrito mercurico si conosce ancora sotto forma di complessi con nitriti alcalini in forma assai stabile: Lang ⁽⁶⁾ ne descrisse uno della formula $K_2Hg(NO_2)_4$ che fu ristudiato da Rosenheim ed Oppenheim ⁽⁷⁾ i quali gli attribuirono la formula seguente:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chim. gen. della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 29 ottobre 1912.

⁽³⁾ Chem. Zeit. 19, 750 (1895).

⁽⁴⁾ Proc. Chem. Soc., 20, 57 (1904).

⁽⁵⁾ J. Chem. Soc. (2), 71, 337 (1897).

⁽⁶⁾ Jour. Procct. Chem., 86, 295 (1862).

⁽⁷⁾ Zeit. für Anorg. Chem., 28, 171 (1901).