

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



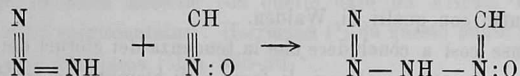
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

male. Data questa struttura, la sintesi dell'*iso*-ossi-tetrazolo procede dunque secondo lo schema:



Riguardo ai rapporti quantitativi nei quali la carbil-ossima e il formonitril-ossido normale partecipano al superiore equilibrio II), le mie esperienze non permettono una conclusione sicura; difatti, il solo dato dei rendimenti, che cioè l'*iso*-ossi-tetrazolo prevale sempre sull'*N*-ossi-composto, potrebbe essere fallace, dovendosi evidentemente tener conto della velocità con cui ciascuna delle due forme reagisce con l'azo-immide. Ma, riguardo ai rapporti nei quali si formano i due ossi-tetrazoli, si può fare invece la previsione che essi varino al variare delle *condizioni di temperatura* in cui ha luogo la reazione, giacchè per il suddetto equilibrio $\text{C} = \text{NOH} \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N} = \text{O}$ è naturalmente da prevedersi una stretta dipendenza dalla temperatura. Delle esperienze istituite a questo fine mi hanno in realtà mostrato che così è; mantenendosi infatti a temperatura molto bassa (-5°), la sintesi dell'*N*-ossi-tetrazolo retrocede in modo sensibile, tanto da potersene ricavare solo quantità trascurabili, mentre si avvantaggia notevolmente quella dell'*iso*-ossimero.

Le superiori vedute circa la tautomeria dell'acido fulminico vengono dunque avvalorate anche sotto questo rispetto.

Chimica. — *Sali doppi del cloruro talloso col cloruro ferrico e col cloruro di bismuto* (1). Nota di G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Le combinazioni dei cloruri alcalini coi cloruri di bismuto e di ferro, vennero già studiate per via umida da J. Remsen (3) per i sistemi col cloruro di bismuto, e da Walden (5) prima, e da Hinrichsen e Sachsel (4) poscia, per quelli col cloruro di ferro.

Dal Remsen vennero sperimentati i sistemi: $\text{NaCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{KCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{BiCl}_3$, $\text{RbCl} - \text{BiCl}_3$, e da Walden i sistemi: $\text{NaCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{KCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{RbCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{CsCl} - \text{FeCl}_3$. Lo studio del comportamento

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

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

(3) Am. Chem. Journ., 14 (1892), 164.

(4) Z. f. anorg. Ch., 7, 331.

(5) Z. f. physik. Ch., 50, 81-99, 1904.

per via umida di questi ultimi sistemi, meno il sistema $\text{CsCl} - \text{FeCl}_3$, venne più tardi ripreso da Hinrichsen e Sachsel, i risultati dei quali concordano quasi del tutto con quelli di Walden.

Si giunse così a concludere che la tendenza dei cloruri dei metalli alcalini a dare composti coi cloruri di ferro e di bismuto va gradatamente aumentando dal sodio, al potassio, al rubidio e al cesio.

Sarebbe interessante di vedere se questo modo di comportamento si mantenga anche ad alta temperatura: e cioè sperimentare questi sistemi con l'analisi termica. Ma i sistemi già citati non si prestano, sia per la troppa differenza dei punti di fusione, sia perchè, ad alta temperatura, i cloruri di ferro e di bismuto sono molto volatili.

Siccome il cloruro talloso fonde a temperatura relativamente bassa, data la sua grande analogia coi cloruri dei metalli alcalini, mi parve interessante di studiare il suo comportamento mediante l'analisi termica coi cloruri di ferro e di bismuto. Questi due sistemi: $\text{TlCl} - \text{FeCl}_3$, $\text{TlCl} - \text{BiCl}_3$ vennero già sperimentati per via umida: il primo da Wöhler e Ahrens ⁽¹⁾, il secondo da Ephraim e Barteczko ⁽²⁾.

Dei sali adoperati, i cloruri di ferro e di bismuto provenivano dalla ditta Kahlbaum. Il cloruro talloso venne da me preparato in laboratorio partendo dal tallio metallico, sciogliendolo dapprima in acido nitrico diluito e poi precipitandolo con acido cloridrico facendovi passare attraverso una forte corrente di SO_2 per ridurre tutto il tallio a sale talloso. Il cloruro talloso così ottenuto, sottoposto a fusione, si mostrò assai puro.

La fusione delle miscele venne fatta in provette di vetro di Jena e in atmosfera di azoto.

Per la misura delle temperature venne usato il solito apparecchio: un termoelemento Pt-PtRh, e un galvanometro Siemens-Halske.

Come punti fissi per la correzione degli apparecchi furono usate le temperature seguenti: punti di ebullizione dell'acqua, dell'anilina (183°); punto di fusione dello zinco (421°), dell'antimonio (630°).

Il sistema $\text{TlCl} - \text{FeCl}_3$.

Il punto di solidificazione del cloruro talloso risultò a 429° . Questo punto s'avvicina molto a quello dato da Mönkemeyer ⁽³⁾ a 426° ed è in ottimo accordo con quello dato da Sandonnini ⁽⁴⁾ (429°).

Per la grande facilità che presenta il cloruro ferrico puro di sublimare appena sopra il proprio punto di fusione, non fu possibile determinare, dalla curva di raffreddamento, il suo punto di solidificazione.

⁽¹⁾ Lieb. Ann., 144, (1867), 250.

⁽²⁾ Zeit. f. anorg. Ch., 62, 1909.

⁽³⁾ K. Mönkemeyer, N. Jahrb. f. Min. G. u. P. XXII, Beil. Band. 1907, 1.

⁽⁴⁾ Rend. Acc. Lincei, XX, 458 (1911).

Questo punto venne perciò determinato dalla curva di riscaldamento e risultò a 302° in buon accordo con quello dato da Friedel e Crafts ⁽¹⁾ (301°). Degli altri sperimentatori: Herrmann ⁽²⁾ dà questo punto a 298° , Carnelley e Carleton-Williams ⁽³⁾ a $306-307^{\circ}$.

Venne prima fatto un saggio sulla purezza del cloruro ferrico dosando in esso il ferro ed il cloro, che furono trovati corrispondenti al teorico.

A cagione della grande facilità che questo sale ha di sublimare, si ha, anche per le miscele più ricche in $TlCl$, una separazione dalla miscela fusa di $FeCl_3$, che in parte sublima fuori della provetta e in parte si deposita cristallino sulle pareti di essa. Questa perdita, che è piuttosto piccola per le miscele ricche in $TlCl$, diviene sempre più forte col crescere della concentrazione di $FeCl_3$, per cui le miscele, dopo la fusione, hanno composizione del tutto diversa da quella iniziale.

Non volendo quindi incorrere in gravi errori, credetti opportuno di dosare per le varie miscele il ferro in campioni prelevati dalla massa solidificata restante, per risalire poi da questo alla quantità di $FeCl_3$ contenuto in esse all'atto della solidificazione.

Per poter procedere al dosamento del ferro, si dovette naturalmente ricorrere alla separazione di esso dal cloruro talloso. Perciò una parte della miscela, pesata in pesa-filtro chiuso, causa la grande igroscopicità del cloruro ferrico, veniva finamente polverizzata, trattata con acido cloridrico concentrato e quindi posta per tre o quattro ore sopra un bagno-maria. La soluzione venne separata da $TlCl$ per filtrazione, e il residuo lavato con acqua acidulata con acido cloridrico sino ad eliminazione completa dei sali di ferro. Le soluzioni di $FeCl_3$ venivano portate a dato volume e, secondo la quantità di ciascuna miscela pesata e la ricchezza di $FeCl_3$, veniva presa di esse soluzioni una parte conveniente in modo da operare sempre presso a poco sulla stessa quantità di $FeCl_3$. Il ferro veniva dosato sotto forma di Fe_2O_3 .

Nella tabella I sono riuniti i dati termici ottenuti.

⁽¹⁾ Compt. rend., 107, 301, 1888.

⁽²⁾ Zeit. f. anorg. Chemie, 71, 266, (1911)

⁽³⁾ Journ. chem. soc., 37, 125.

TABELLA I.

Molecole % di FeCl_3	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Temperature del 1° arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature del 2° arresto eutettico	Durate in secondi
0.0	429	—	—	—	—
10.0	385	266	30	—	—
19.0	355	266	60	—	—
22.0	325	267	120	—	—
26.0	—	262	160	—	—
29.0	276	261	70	—	—
33.0	290	—	—	—	—
35.0	252	—	—	221	40
37.0	233	—	—	217	50
45.0	260	—	—	218	40
52.0	280	—	—	220	30
59.0	290	—	—	221	30
62.0	299	—	—	218	20
100.0	302	—	—	—	—

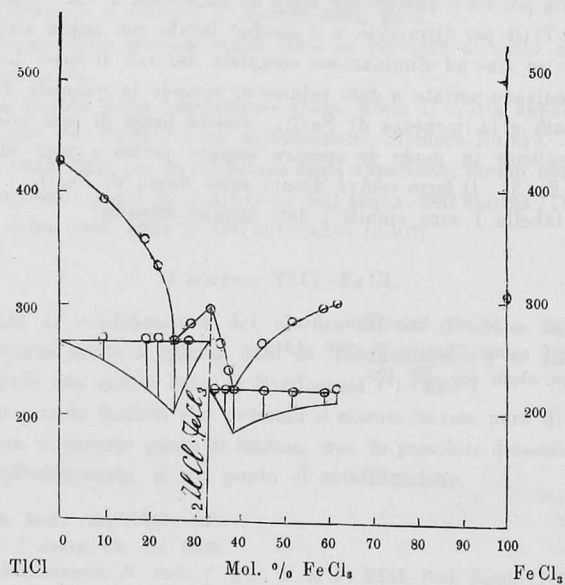


FIG. 1. — Cloruro talloso + cloruro ferrico.

Come si vede dai risultati, non si poterono ottenere miscele più ricche di 62 mol. % di FeCl_3 .

Il diagramma di solidificazione di questo sistema, quale risulta dalle curve di raffreddamento, è rappresentato dalla figura 1.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro talloso sino ad un punto eutettico alla temperatura di 266° circa e 26 mol. % di FeCl_3 , per risalire ad un massimo a 33 mol. % circa di FeCl_3 e a 290° .

Per miscele più ricche di FeCl_3 la curva di cristallizzazione primaria risale rapidamente, tanto che per la miscela a 62 mol. % si arriva ad avere il primo arresto a 299° , quasi coincidente quindi col punto di fusione del cloruro di ferro puro. Questo fatto potrebbe far supporre, che, se si potessero ottenere miscele fuse assai più ricche in FeCl_3 , la curva facilmente finirebbe per assumere un nuovo massimo, il quale poi porterebbe all'esistenza di un composto più ricco in FeCl_3 che non quello già noto.

Ma siccome la curva di raffreddamento della miscela a 62 mol. % di FeCl_3 presenta ancora arresto eutettico, potrebbe darsi il caso che la curva di deposizione primaria risalisse lentissimamente al punto di solidificazione di FeCl_3 (1). Non si hanno tuttavia dati sufficienti per chiarire completamente la questione.

La miscela a 33.3 mol. % di FeCl_3 corrisponde ad un massimo e viene a corrispondere ad un composto stabile alla fusione: $2\text{TlCl} \cdot \text{FeCl}_3$. La curva di raffreddamento di questa miscela non presenta infatti alcun arresto di carattere eutettico.

Un composto tra TlCl e FeCl_3 venne trovato anche per via umida da Wöhler e Ahrens (loc. cit.), ma di composizione diversa da quella da me trovata: $3\text{TlCl} \cdot \text{FeCl}_3$.

La diversa composizione di questi composti può venire spiegata dalla diversità delle temperature alle quali venne operato.

Il sistema $\text{TlCl} - \text{BiCl}_3$.

Il punto di fusione del cloruro di bismuto, secondo Herrmann (loc. cit.), giace a 224° . Dalle mie esperienze risultò a 229° in buona concordanza quindi con quello dato da Muir (2) ($225-230^\circ$).

Nella tabella II sono riportati i dati ottenuti per questo sistema, il cui diagramma di solidificazione è rappresentato dalla fig. 2.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro talloso sino ad un eutettico alla temperatura di 360° e a 12.5 mol. % di BiCl_3 , per risalire poi ad un massimo alla temperatura di 413° e alla

(1) Vedi sistema $\text{BiCl}_3 - \text{FeCl}_3$. Herrmann, loc. cit.

(2) Chem. N. 32 277, 1878.

TABELLA II.

Molecole % di BiCl ₃	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature del 1° e 2° arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature del 3° arresto	Temperature del 4° arresto	Durate in secondi
0.0	429	—	—	—	—	—
5.0	410	360	30	—	—	—
10.0	382	360	70	—	—	—
12.5	—	360	100	—	—	—
15.0	370	361	70	—	—	—
17.5	382	360	50	—	—	—
20.0	396	360	30	—	—	—
25.0	413	—	—	?	—	—
30.0	404	—	—	331	—	—
35.0	380	—	—	326	—	—
37.5	370	—	—	330	223	30
40.0	342	—	—	300	221	40
45.0	293	—	—	—	224	60
50.0	262	123	30	—	225	40
55.0	196	150	50	—	225	40
60.0	176	150	100	—	—	—
65.0	155	150	150	—	—	—
67.5	—	150	180	—	—	—
70.0	162-165	150	20	—	—	—
75.0	168-155	—	—	—	—	—
80.0	178-160	—	—	—	—	—
85.0	187-167	—	—	—	—	—
90.0	204-184	—	—	—	—	—
95.0	217-195	—	—	—	—	—
100.0	224	—	—	—	—	—

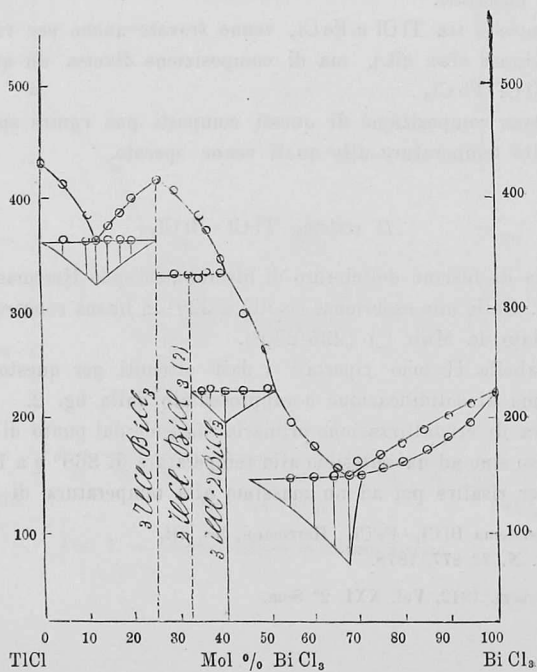


FIG. 2. — Cloruro talloso + cloruro di bismuto.

concentrazione di 75 mol. % di TlCl . Da questo massimo la curva scende regolarmente sino alla temperatura di 330° e a 40 mol. circa di BiCl_3 circa, dove si nota un leggero gomito. Un gomito anche più evidente si nota a 52 mol. % di BiCl_3 e a 225° circa, da cui la curva discende sino ad un punto eutettico alla temperatura di 150° circa e a 67 mol. % di BiCl_3 , per risalire infine direttamente al punto di solidificazione di quest'ultimo sale.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 25 mol. % di BiCl_3 presentano, oltre l'arresto di cristallizzazione primaria, un arresto a 360° , il quale si annulla completamente per la miscela a 25 mol. % in corrispondenza del massimo. Questo punto di massimo è dovuto quindi certamente ad un composto che viene ad avere la formula: $3\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$.

Le miscele da 25 a 40 mol. % di BiCl_3 presentano un debole arresto a 330° circa, dovuto assai verosimilmente alla formazione di un composto decomponibile per fusione e al quale probabilmente spetta la formula: $2\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$.

Anche per tutte le miscele da 35 a 50 mol. % di BiCl_3 si nota nelle curve di raffreddamento un punto di arresto a 224° che ha il suo massimo di durata a 40 mol. % di BiCl_3 . Viene quindi accertata l'esistenza di un nuovo composto: $3\text{TlCl} \cdot 2\text{BiCl}_3$, decomponibile alla fusione, la cui temperatura di formazione è a 226° circa.

Le curve di solidificazione delle miscele da 70 a 100 mol. % di BiCl_3 presentano tutte chiaramente l'intervallo tipico di deposizione di cristalli misti: il primo arresto corrisponde al principio, il secondo alla fine di cristallizzazione.

Più difficile riesce lo stabilire dove non esista più l'eutettico dalla parte del composto $3\text{TlCl} \cdot 2\text{BiCl}_3$, in causa dei forti sopraraffreddamenti a cui vanno soggette le miscele. Molto probabilmente, il cloruro di bismuto scioglie in forti quantità allo stato solido il composto $3\text{TlCl} \cdot 2\text{BiCl}_3$ e, a sua volta, questo scioglie una data quantità di BiCl_3 .

L'esistenza del sale doppio $3\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$ era già nota, essendo stato preparato, unitamente ad un altro sale $6\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$, di cui nel diagramma che mi risulta non si ha traccia di esistenza, da Ephraim e Barteczko (loc. cit.); non era nota però l'esistenza dei sali: $2\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$ e $3\text{TlCl} \cdot 2\text{BiCl}_3$.

Concludendo:

Il cloruro talloso dà:

col cloruro di ferro, un sale doppio: $2\text{TlCl} \cdot \text{FeCl}_3$, e forse un altro: $2\text{TlCl} \cdot 3\text{FeCl}_3$;

col cloruro di bismuto dà tre sali doppi di cui due hanno le formule: $3\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$, e $3\text{TlCl} \cdot 2\text{BiCl}_3$; il terzo è probabilmente $2\text{TlCl} \cdot \text{BiCl}_3$. Inoltre si ha formazione di cristalli misti entro rapporti limitati dalla parte del cloruro di bismuto.