

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

esistenza di cristalli misti più ricchi in Sr SO_4 non arriva alla temperatura di formazione del suddetto sale doppio.

Dall'insieme dei punti di discontinuità osservati sulle curve di raffreddamento il diagramma risulta così costituito:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " " delle soluzioni solide *b*;
- c) " " " " " *c*;
- d) " d'equilibrio tra le " " *b* e *c*;
- e) " " " " " *c* e il composto determinato $\text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Sr SO}_4$;
- f) " " " " " *c* e $\beta\text{-K}_2 \text{SO}_4\text{-Sr SO}_4$;
- g) " d'esistenza di $\beta\text{-K}_2 \text{SO}_4\text{-Sr SO}_4$.

Concludendo nel sistema $\text{Sr SO}_4\text{-Na}_2 \text{SO}_4$ si ha la formazione di un composto tipo vanthoffite: $\text{Sr SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2 \text{SO}_4$ che si dimostra come un massimo sulla curva di fusione nel campo di cristalli misti; nel sistema $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2 \text{SO}_4$ vi è formazione del composto $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2 \text{SO}_4$ tipo glauberite che si dimostra quale prodotto di una reazione che si svolge allo stato solido con notevolissimo effetto termico.

Chimica. — *Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti* ⁽¹⁾. Nota IV di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Come uno di noi fece rilevare in una Nota precedente ⁽³⁾, i risultati ottenuti colle coppie di cloruri di elementi monovalenti sperimentate, rendono interessante sperimentare anche le coppie del cloruro di cesio coi cloruri degli elementi già presi in considerazione: e ciò, tanto per osservare la tendenza a dare soluzioni solide, quanto la tendenza a dare combinazioni.

Le coppie di questo sale coi cloruri degli altri elementi alcalini erano già state sperimentate da F. S. Žemčuzny e C. Rambach ⁽⁴⁾ nelle loro più volte citate ricerche.

Ci parve interessante completarne la serie, sperimentando così il comportamento del cloruro di cesio coi cloruri di rame (rameoso), argento, e tallio (tallosi). Solamente in questi ultimi tempi ci riuscì di procurarci la quantità di cloruro di cesio sufficiente per poter sperimentare i sistemi sopra detti.

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 20, II, 503, an. 1911.

⁽⁴⁾ Zeit für an. Chem., 65, 403, n. 1910.

Il cloruro di cesio da noi usato si dimostrò, all'analisi, sufficientemente puro; dalla curva di raffreddamento del sale fuso il suo punto di solidificazione risulta a 639°; quando tutta la massa è solida, si nota ancora un punto di arresto a 450°, dovuto senza dubbio a sviluppo di calore di un punto di trasformazione allo stato solido, già avvertito da Žemežučny e Rambach.

Secondo questi autori, i due punti giacciono rispettivamente a 646° e a 451°.

Dei punti di solidificazione e degli altri sali venne detto in Note precedenti.

1. *Il sistema CsCl — CuCl.*

La tendenza a combinarsi dei cloruri alcalini del sottogruppo del potassio col cloruro rameoso pare aumentare dal potassio agli omologhi superiori; cosicchè, mentre per il cloruro potassico è noto un solo composto preparato da soluzioni acquose dei componenti, e confermato dall'analisi termica, per il cloruro di rubidio ne esistono due studiati da uno di noi, tanto per via umida, quanto coll'analisi termica. È da notarsi che questi composti complessi cristallizzano dalle loro soluzioni acquose allo stato anidro.

Del cloruro di cesio col cloruro rameoso vennero dal Wells⁽¹⁾ isolati da soluzioni acquose tre composti diversi: due anidri, CsCl · 2 CuCl; 3 CsCl · 2 CuCl, e uno idrato 3 CsCl · CuCl · 2 H₂O.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cesio la curva di cristallizzazione primaria discende sino alla temperatura di trasformazione (450°) a circa 30 mol. % di CuCl, ove si nota un evidente gomito; indi tende sino a circa 320° e a 42 mol. % di CuCl, ove si nota un nuovo gomito. Di poi discende ad un punto eutettico a 236°, per risalire a un punto massimo a circa 274° e a 66,6 mol. % di CuCl. Da questo la curva ridiscende ad un secondo punto eutettico a 77 mol. di CuCl e a 215° circa, per risalire poi direttamente al punto di solidificazione del cloruro rameoso.

Il punto d'arresto dovuto alla trasformazione del cloruro di cesio si nota nelle curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 30 mol. % di CuCl; di esso però non si possono dare le durate, che sono sempre assai lievi e non calcolabili esattamente.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 0 a 42° mol. % di CuCl hanno un punto di arresto a 320° circa, che ha la sua durata massima a 40 mol. % di CuCl. Lo sviluppo di calore, a cui si deve questo arresto, è certamente dovuto alla formazione di un composto decomponibile per fusione; la sua composizione sarà quindi: 3 CsCl · 2 CuCl.

Come venne già detto, alla concentrazione di 66,6 mol. % di CuCl corrisponde un massimo nella curva di cristallizzazione primaria; la curva di

(¹) Zeit. f. an. 5, 306, an. 1894.

raffreddamento per questa miscela mostra infatti un arresto unico a temperatura costante a 274°. Si rileva così un composto fusibile senza decomposizione e al quale spetta la formula $\text{CsCl} \cdot 2 \text{CuCl}$.

TABELLA I.

Molecole % Cu Cl	Temperature di cristallizzazione primaria	Secondo arresto	Durata in secondi	Arresti eutettici	Durata in secondi	Punto di trasforma- zione di Cs Cl
0.0	639°	—	—	—	—	450°
5.0	618	320°	?	—	—	452
10.0	595	322	20''	—	—	449
20.0	541	320	30	—	—	—
30.0	428	318	60	—	—	—
35.0	372	320	80	—	—	—
40.0	348	318	120	—	—	—
45.0	298	—	—	234°	30''	—
50.0	276	—	—	236	70	—
55.0	—	—	—	235	180	—
60.0	260	—	—	235	40	—
65.0	269	—	—	?	—	—
66.6	274	—	—	—	—	—
70.0	268	—	—	218	?	—
75.0	248	—	—	215	50	—
80.0	268	—	—	216	80	—
90.0	350	—	—	214	60	—
100.0	422	—	—	—	—	—

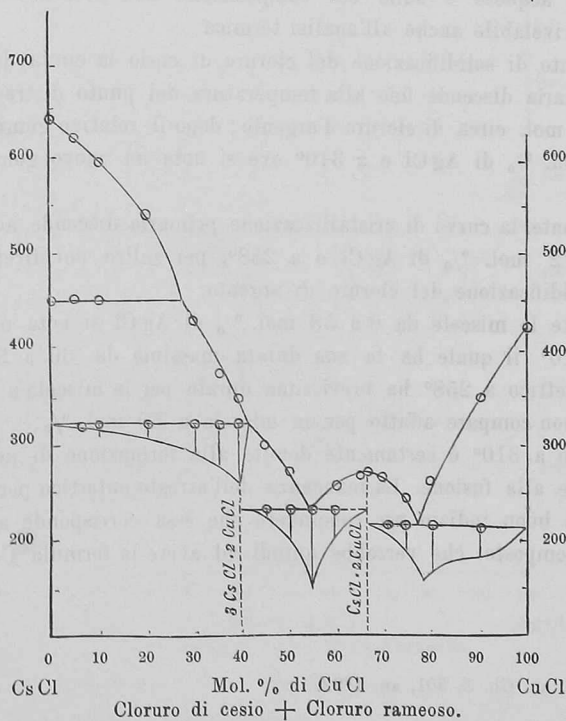


FIG. 1.

Si sono così svelati all'analisi termica i due composti anidri già preparati da Wells per via umida.

Come per i sistemi $KCl + CuCl$, $RbCl + CuCl$ si ha buona concordanza tra i risultati ottenuti per via umida e quelli dell'analisi termica.

Il non formarsi ad alta temperatura del terzo composto può forse essere spiegato dal fatto che la sua esistenza è legata alla presenza delle molecole d'acqua di cristallizzazione.

2. Il sistema $CsCl - AgCl$.

Venne già fatto notare come i complessi esistenti tra i cloruri alcalini ed il cloruro di argento in soluzioni acquose, non siano rivelabili coll'analisi termica, nè per il cloruro potassico, nè per il cloruro di rubidio. Mentre per questi due sali non si è riusciti ad isolare alcun composto complesso allo stato cristallino, per il cloruro di cesio e di argento era riuscito al Wells⁽¹⁾ di isolare un composto della formula $2CsCl \cdot AgCl$, e di studiarne anche le costanti cristallografiche.

Era quindi interessante vedere se questo composto, sulla cui formazione da soluzioni acquose e sulla cui composizione non poteva esistere alcun dubbio, era rivelabile anche all'analisi termica.

Dal punto di solidificazione del cloruro di cesio la curva di cristallizzazione primaria discende fino alla temperatura del punto di trasformazione di $CsCl$ 30 mol. circa di cloruro d'argento; dopo il relativo gomito discende sino a 53 mol. % di $AgCl$ e a 310° ove si nota un nuovo gomito.

Finalmente, la curva di cristallizzazione primaria discende ad un punto eutettico a 72 mol. % di $AgCl$ e a 258° , per salire poi direttamente al punto di solidificazione del cloruro di argento.

Per tutte le miscele da 0 a 53 mol. % di $AgCl$ si nota un punto di arresto a 310° il quale ha la sua durata massima da 30 a 56 mol. %. L'arresto eutettico a 258° ha brevissima durata per la miscela a 55 mol. % di $AgCl$, e non compare affatto per la miscela a 50 mol. %.

L'arresto a 310° è certamente dovuto alla formazione di un composto decomponibile alla fusione. La mancanza dell'arresto eutettico per la miscela a 50 % è un buon indizio per concludere che essa corrisponde alla composizione del composto, che verrebbe quindi ad avere la formula $CsCl \cdot AgCl$.

(¹) Zeit. f. an. Ch. 2, 301, an. 1892.

TABELLA II.

Molecole % Ag Cl	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Secondo arresto	Durata in secondi	Arresto eutettico	Durata in secondi	Punto di trasforma- zione di Cs Cl
0.0	639°	—	—	—	—	450°
10.0	602	305°	50''	—	—	449
20.0	550	310	70	—	—	450
30.0	473	310	100	—	—	450
33.3	430	310	150	—	—	—
40.0	396	310	150	—	—	—
50.0	320	310	160	—	—	—
55.0	307	—	—	256°	20''	—
60.0	298	—	—	260	60	—
65.0	273	—	—	258	100	—
70.0	266	—	—	258	200	—
80.0	372	—	—	256	130	—
90.0	412	—	—	249	80	—
100.0	455	—	—	—	—	—

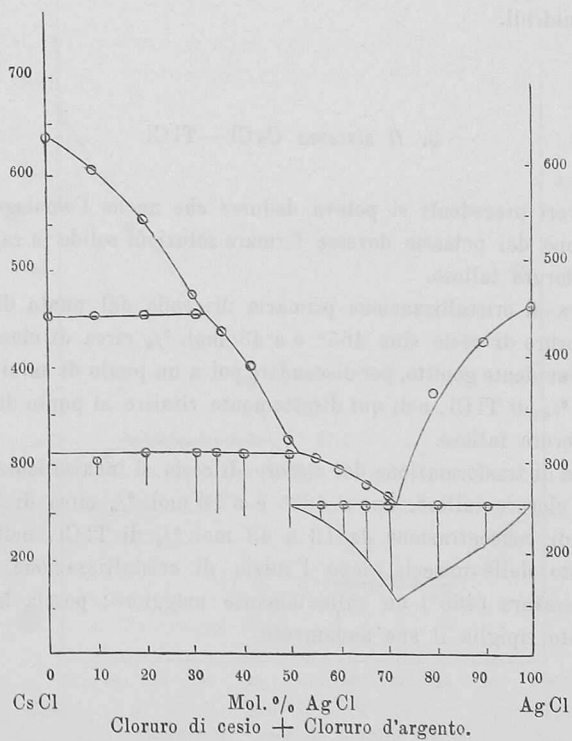


Fig. 2.

La formazione ad alta temperatura di un composto di composizione diversa da quella del composto che si forma da soluzioni acquose degli stessi componenti, può trovare la causa nelle diverse condizioni di temperatura. Basti ricordare che in questi ultimi tempi W. van Dann e A. D. Donk ⁽¹⁾, studiando la solubilità dello ioduro di argento nelle soluzioni di ioduro potassico, trovarono che a 50° si deposita un solo composto $\text{AgI} \cdot \text{KI}$, a e 30° si deposita solo un composto $\text{AgI} \cdot 2\text{KI}$, del quale a 50° non si aveva indizio di formazione. È da notarsi che il Wells (loc. cit.) aveva pure ottenuto un composto $\text{AgI} \cdot 2\text{KI}$ per deposizione di soluzioni a temperatura ordinaria, cioè certamente inferiore ai 30°.

La scomparsa dell'arresto eutettico a 50 mol. % di AgCl potrebbe essere causata non dal fatto che questa miscela corrisponda ad un composto, ma dal fatto che l'eventuale composto a 33,3 mol. % di AgCl fosse capace di sciogliere allo stato solido una data quantità di cloruro d'argento.

Dalle curve di raffreddamento ottenute ci crediamo in grado di escludere questa possibilità. Tuttavia, anche in questo caso si può vedere che i cloruri alcalini del gruppo del potassio mostrano, col crescere del loro peso atomico, una maggior tendenza a dare composti coi cloruri capaci di funzionare come clorocianidridi.

3. Il sistema $\text{CsCl} - \text{TlCl}$.

Dai lavori precedenti si poteva dedurre che anche l'omologo superiore del sottogruppo del potassio dovesse formare soluzioni solide in rapporti assai larghi col cloruro talloso.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del cloruro di cesio sino a 465° e a 43 mol. % circa di cloruro talloso, ove si ha un evidente gomito, per discendere poi a un punto di minimo a 390° e a 75 mol. % di TlCl , e di qui direttamente risalire al punto di solidificazione del cloruro talloso.

Il punto di trasformazione del cloruro di cesio si innalza lentamente, per aggiunta di cloruro talloso, fino a 465° e a 13 mol. % circa di TlCl . Nell'intervallo di concentrazione da 13 a 43 mol. % di TlCl , nelle curve di raffreddamento delle miscele, dopo l'inizio di cristallizzazione, si nota a questa temperatura (465°) un rallentamento maggiore; poscia la curva di raffreddamento ripiglia il suo andamento.

⁽¹⁾ Chem. Week. 8, 846, 1911

TABELLA III.

Molecole % Te Cl	Temperature di cristal- lizzazione primaria	Secondo arresto	Inizio di trasfor- mazione	Fine di cristallizza- zione
0.0	639°	—	450°	—
5.0	619	—	452	—
10.0	600	—	459	—
15.0	572	466°	—	—
20.0	563	466	—	—
25.0	542	464	—	—
30.0	532	465	—	—
35.0	520	466	—	—
40.0	501	466	—	—
50.0	450	—	—	390°
60.0	408	—	—	390
65.0	400	—	—	390
70.0	398	—	—	390
75.0	390	—	—	—
80.0	400	—	—	390
90.0	417	—	—	400
100.0	429	—	—	—

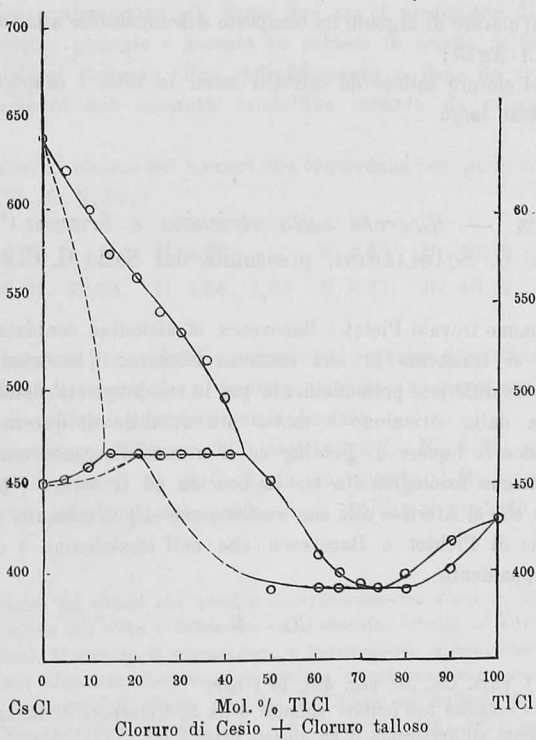


FIG. 3.

Convieni subito notare come per le miscele da 0 a 50 mol. % di TlCl non si possa cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione.

Con ogni probabilità questo caso si può ricondurre al tipo V di trasformazione nei cristalli misti, studiato da Roozeboom⁽¹⁾; e ne sarebbe una variante non ancora osservata in quanto la curva di cristallizzazione primaria presenta un minimo piatto dalla parte del componente che esiste in una sola forma e fonde a temperatura più bassa.

Siccome il punto di arresto a 465° si nota con deboli flessi delle curve di raffreddamento, e siccome non si può cogliere con esattezza la fine di cristallizzazione per le miscele da 0 a 50 mol. % di TlCl, non si possono esattamente stabilire i limiti di miscibilità allo stato solido tra i due cloruri.

I relativi tratti di curva sono quindi tratteggiati.

Riassumendo:

1) Il cloruro di cesio dà, col cloruro rameoso, due composti: uno, $3\text{CsCl} \cdot \text{CuCl}$, decomponibile alla fusione; e uno, $\text{CsCl} \cdot 2\text{CuCl}$, che fonde indecomposto;

2) col cloruro di argento un composto decomponibile alla fusione, della formola $\text{CsCl} \cdot \text{AgCl}$;

3) col cloruro talloso dà cristalli misti in tutti i rapporti, o almeno in misura assai larga.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina* (2). Nota di R. CRUSA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (3).

Come hanno trovato Pictet e Bacovescu la stricnina scaldata con acqua a 160°-180° si trasforma in una sostanza isomera: l'isostricnina. Questo nuovo alcaloide differisce profondamente per le sue proprietà fisiche chimiche e fisiologiche dalla stricnina: è molto più solubile di questa nei diversi solventi, riduce il liquore di Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale e per la sua azione fisiologica sta tra la brucina ed il curaro (4).

Per ciò che si riferisce alla sua costituzione si può soltanto dire, sempre dalle ricerche di Pictet e Bacovescu che nell'isostricnina è contenuto lo stesso aggruppamento

— CO — N =

(1) Zeit. f. phys. Ch., 30, pag. 426, 14 (1899),

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Bologna.

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

(4) Berichte, 38, 2787.