

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* <sup>(1)</sup>.  
Nota III <sup>(2)</sup> di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

4.  $K_2SO_4$ - $K_2WO_4$ .

Come per i precedenti sistemi, la curva di cristallizzazione è continua: ha un leggero minimo di 10° inferiore alla temperatura di solidificazione del wolframato: l'andamento di questa curva è molto analogo a quello tra solfato e molibdato. In questa coppia, costituita dai due sali estremi della serie, la curva di cristallizzazione è quella che più si scosta dalla retta.

TABELLA 4<sup>a</sup>.

% in peso $K_2SO_4$	% molec. $K_2SO_4$	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	575°
5	8,96	890	545
8	14,00	886	525
12	20,71	884	?
15	24,82	884	?
25	38,42	892	?
30	44,50	904	?
35	50,19	912	482
45	60,27	935	504
50	65,17	947	510
65	77,66	984	528
70	81,36	994	545
80	88,22	1015	558
90	94,40	1045	572
100	100	1066	588

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

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, XXI, I, 667 (1912); XXII, I, 453 (1913).

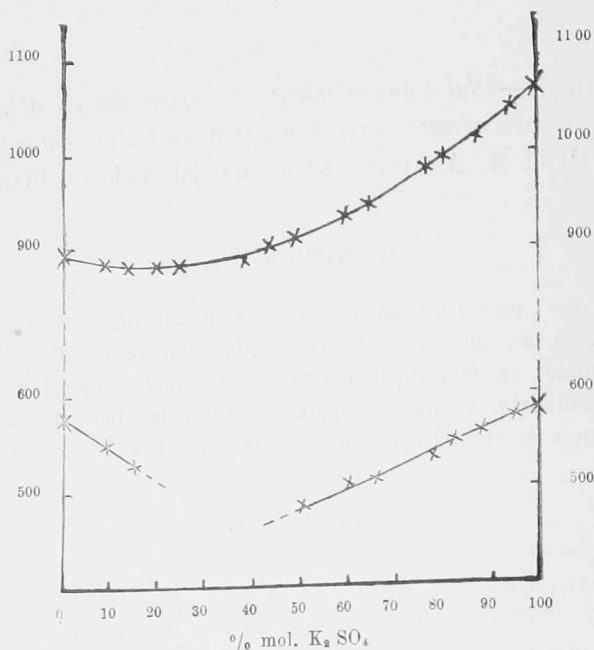


FIG. 4.

Anche la trasformazione del wolframato si lascia scorgere male nelle miscele; in quelle con più del 15 % mol. di solfato non è più visibile. La temperatura di trasformazione del solfato varia nei cristalli misti secondo una curva che dalla temperatura di trasformazione del solfato scende a  $482^\circ$  per la miscela a 50 % mol. solfato; più oltre la trasformazione non è visibile.

Anche per i corrispondenti sali sodici Boeke trovò la completa miscibilità alla cristallizzazione: anche per questi sali non gli fu possibile seguire le trasformazioni in una parte dei cristalli misti e stabilire con precisione le relazioni tra le forme inferiori.

#### 5. $K_2CrO_4-K_2WO_4$ .

La curva di cristallizzazione è continua ed è intermedia alle temperature di solidificazione dei sali puri: da 0 a 20 % mol. di cromato le miscele cristallizzano alla stessa temperatura di solidificazione del wolframato, e la curva di cristallizzazione in questo tratto è parallela alle ascisse: l'andamento di queste curve si avvicina molto a quello tra cromato e molibdato.

TABELLA 5<sup>a</sup>.

% in peso $K_2CrO_4$	% molec. $K_2CrO_4$	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	595°
6	9.66	894	530
10	15.70	894	?
12	18.62	894	?
20	29.55	899	?
25	35.88	902	?
30	41.83	906	494
35	47.47	910	516
50	62.66	922	555
60	71.57	938	585
75	83.43	960	622
85	90.50	966	640
100	100	978	666

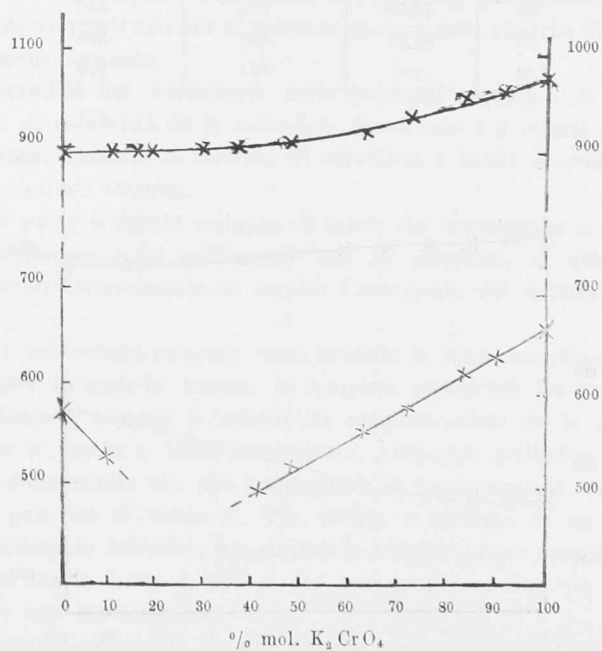


FIG. 5.

Anche per questa coppia nelle miscele da 15 a 40 % mol. solfato non fu possibile osservare la trasformazione dei cristalli misti e seguire le due curve che scendono dalla temperatura di trasformazione dei singoli sali.

6.  $K_2MoO_4-K_2WO_4$ .

Come tra il solfato e il cromato, così pure tra il molibdato e il wolframato la curva di cristallizzazione è continua e si mantiene intermedia alle temperature di solidificazione dei singoli sali, costituendo quasi una retta.

TABELLA 6<sup>a</sup>.

% in peso $K_2WO_4$	% molec. $K_2WO_4$	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
10	7.50	924	475
20	15.44	920	475
30	23.84	920	?
40	32.75	916	?
50	42.22	912	?
60	52.27	906	?
70	63.02	902	?
80	74.50	899	540
90	86.80	896	560
100	100	894	575

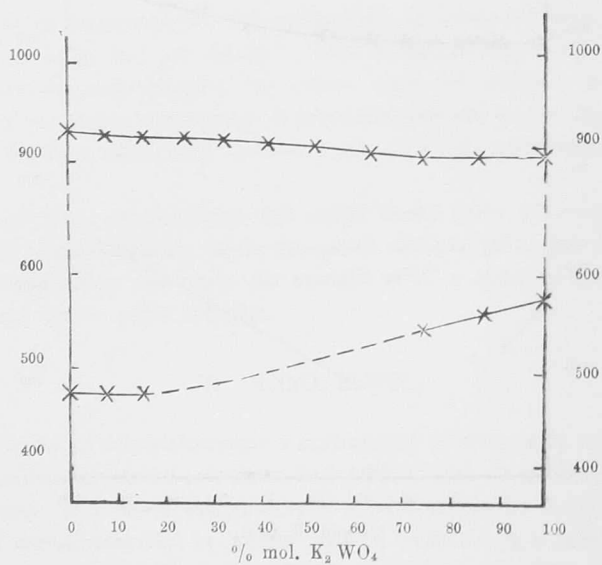


FIG. 6.

Ho fatto più volte notare che la trasformazione del molibdato e del wolframato potassico avviene con assai debole sviluppo di calore sia nei sali puri, sia nelle miscele con i solfati e con i cromati, e le temperature date più che un valore assoluto hanno un valore di approssimazione. Anche nelle miscele molibdato-wolframato la trasformazione si lasciò notare solo per poche concentrazioni: dalla parte del molibdato mantenendosi pressochè alla stessa temperatura del sale puro, abbassandosi sensibilmente dalla parte wolframato.

Boeke per i corrispondenti sali sodici trovò pure la completa miscibilità alla cristallizzazione e potè inoltre seguire nei cristalli misti le trasformazioni osservate per i singoli sali; egli ottenne così due curve complete di trasformazione che uniscono le temperature di trasformazione delle modificazioni corrispondenti del molibdato e del wolframato.

Il complesso dei fenomeni osservati dà come più probabile che anche per i molibdati e wolframati potassici una curva di trasformazione continua congiunga le temperature di trasformazione dei sali puri e secondo questa curva avvenga la trasformazione dei cristalli misti.

#### CONCLUSIONI.

Le ricerche esposte in questa e nelle precedenti Note non hanno potuto condurre a quelle complete conclusioni, sul reciproco comportamento e sull'isomorfismo di questi sali che si potevano sperare dalle ricerche di solubilità e dalle ricerche termiche.

La instabilità del wolframato nelle soluzioni acquose e la differenza troppo forte di solubilità tra il molibdato da un lato e il solfato e cromato dall'altro hanno limitato le ricerche di solubilità e hanno reso in parte incompleti i risultati ottenuti.

D'altra parte il debole sviluppo di calore che accompagna la trasformazione del molibdato e del wolframato non ha permesso, in quasi tutti i sistemi studiati termicamente, di seguire l'andamento del sistema in questa sua parte.

Tutti i sei sistemi poterono venir studiati in modo completo solo alla solidificazione: in tutti fu trovata la completa miscibilità tra le forme  $\alpha$ .

Tra solfato e cromato la miscibilità completa esiste tra le forme  $\alpha$  e tra le forme  $\beta$ , anche a bassa temperatura. Anche tra molibdato e wolframato appare verosimile che alla temperatura di trasformazione sia completa miscibilità pure tra le forme  $\beta$ . Tra solfato e cromato da un lato, molibdato e wolframato dall'altro, pur risultando indubbiamente una larga miscibilità anche tra le forme  $\beta$ , non si può con precisione dire fin dove essa giunga e se essa sia completa.

Le esperienze compiute sono in accordo con quanto si poteva prevedere dalle proprietà del gruppo  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2MoO_4$ ,  $K_2WO_4$ , e mostrano

la maggiore affinità fisica e chimica che esiste tra solfati e cromati da un lato, molibdati e wolframati dall'altro.

### III. — Analisi termica delle coppie di bicromato, bimolibdato, biwolframato di potassio.

A completare queste ricerche ho eseguito alcune esperienze sui bicromati, bimolibdati e biwolframati, studiando termicamente le tre coppie di sali potassici che ne risultano. Il corrispondente derivato solforico,  $K_2S_2O_7$ , non si prestava bene per simili ricerche, perchè subisce una scomposizione per

Il bicromato potassico è un sale assai noto, che fonde indecomposto: il suo punto di solidificazione fu da me trovato a  $398^\circ$ ; secondo Žemčůžny (<sup>1</sup>) esso sarebbe a  $395^\circ$ , secondo Groschuff (<sup>2</sup>) a  $396^\circ$ .

Al contrario non era nota la formazione del bimolibdato e del biwolframato di potassio per solidificazione di masse fuse: in una ricerca sulla « Analisi termica dei polimolibdati e dei poliwolframati di potassico (<sup>3</sup>) » ho provato la formazione di detti composti. Il bimolibdato potassico solidifica a  $484^\circ$ ; il biwolframato potassico a  $555^\circ$ .

Come è noto, il bicromato potassico subisce una trasformazione a  $240^\circ$  (<sup>4</sup>): questa trasformazione però non è accompagnata da un sensibile sviluppo di calore; anche il bimolibdato e il biwolframato potassico non mostrano termicamente alcuna trasformazione.

#### 1. $K_2Cr_2O_7$ - $K_2Mo_2O_7$ .

% in peso $K_2Mo_2O_7$	% molecolare $K_2Mo_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	$398^\circ$
7.81	10	398
16.02	20	408
24.63	30	418
33.70	40	425
43.26	50	433
53.36	60	440
64.02	70	450
75.31	80	458
87.28	90	472
100	100	484

(<sup>1</sup>) Zeit. f. anorg. Chemie, 57, 271 (1908).

(<sup>2</sup>) Zeit. f. anorg. Chemie, 58, 109 (1908).

(<sup>3</sup>) Atti R. Istituto Veneto, LXXII, II, (1912-13).

(<sup>4</sup>) Vedi anche Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, 1903, pag. 39.

2.  $K_2Mo_2O_7-K_2W_2O_7$ .

% in peso $K_2W_2O_7$	% molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	484°
10	7.14	490
15	10.88	492
30	22.87	502
50	40.90	510
70	61.75	524
85	79.68	537
90	86.16	542
100	100	555

3.  $K_2Cr_2O_7-K_2W_2O_7$ .

% in peso $K_2W_2O_7$	% molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	398°
10	5.54	392
20	11.65	388
25	14.95	384
30	18.44	384
35	22.12	386
40	26.02	392
50	34.54	412
60	44.22	434
70	55.18	454
80	67.85	492
90	82.60	512
100	100	555

La cristallizzazione di tutte le miscele delle tre coppie di sali avviene con un solo rallentamento di temperatura, e la solidificazione si compie in



un molto breve intervallo di temperatura. Le curve di cristallizzazione (fig. 7) sono continue, e il loro andamento è molto simile a quello dei corrispondenti sali neutri.

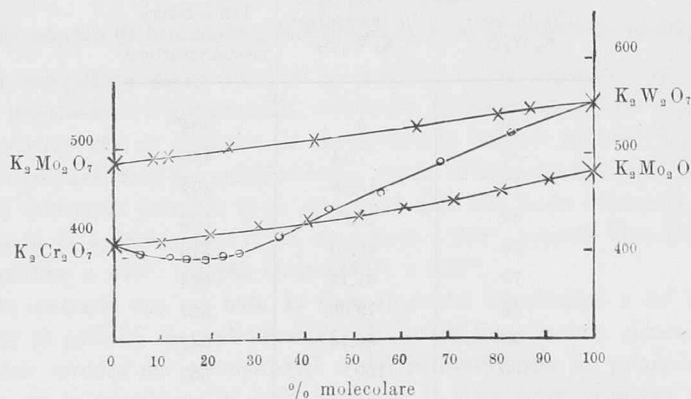


FIG. 7.

Anche tra i bicromati, bimolibdati, biwolframati, la miscibilità quindi è completa alla cristallizzazione dalle loro masse fuse.

Chimica. — *Isonitrammine terpeniche* <sup>(1)</sup>. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcuni casi ho osservato che il radicale isonitramminico viene sostituito dall'ossidrilico più facilmente degli alogeni. Infatti, facendo agire gli idrati metallici sui bis-nitroso-cloruri  $[>C(Cl)-CHNO]_2$  non si è mai passati agli alcoli  $>C(OH).C:N.OH$ , sibbene alle ossime non sature  $=C.C:N.OH$ . Invece, trasformando i bis-nitrosocloruri in isonitramminossime sono potuto arrivare agli alcoli suddetti. In tal modo dall'isonitramminossima dell' $\alpha$ -pinene (I) ho ottenuto <sup>(2)</sup> con alcali diluiti e freddi l'ossima (II) di un chetone del pinene idrato.

Rammento la preparazione di tale prodotto d'ossidazione del pinene, sino allora ricercato invano, perchè suppongo che esso debba essere nato in altre reazioni, ad esempio nell'azione dell'acido nitroso sulla nitrolamina (III). Se, invece, fu solamente trovato <sup>(3)</sup> ossididrocavone (IV) cioè

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> R. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5<sup>a</sup>, pag. 747 (1910).

<sup>(3)</sup> Leach, Journal ch. Soc. 91, 1 (1907).