

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

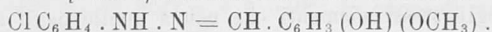
7. *p*-clorofenilidrazone dell'aldeide *p*-toluica.



Aghi piatti, leggermente gialli. Esposto alla luce diretta del sole per qualche minuto, presenta un leggero aumento nell'intensità della colorazione, con tendenza al rosa: ma non ne ho potuto determinare il punto di scoloramento per riscaldamento.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,38

8. *p*-clorofenilidrazone della vanillina.



Aghetti piatti, giallognoli. Fonde a 135°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,13	10,28

Chimica. — *I sistemi binari del cloruro di litio coi cloruri dei metalli alcalino-terrosi* (1). Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In Note precedenti (2) vennero studiati quasi tutti i possibili sistemi binari di cloruri di elementi che presentino la stessa valenza, e ciò per la ricerca sia dei possibili casi di isomorfismo sia della tendenza a combinarsi tra i cloruri stessi ad alta temperatura.

Lo studio venne limitato ai sistemi binari formati da cloruri di elementi monovalenti ed a quelli di elementi bivalenti poichè pochi dei cloruri degli elementi trivalenti si prestano ad uno studio simile.

Sistemi binari formati da sali di due elementi di valenza diversa vennero già sperimentati in gran numero specialmente per la ricerca delle combinazioni possibili allo stato anidro e per vedere se quei composti che si formano per deposizione da soluzioni si formano pure per fusione dei componenti.

Come completamento delle ricerche che ho iniziate da parecchio tempo, mi parve non privo di interesse lo studio dei sistemi binari formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come termini intermedi

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

(2) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., 758; 2° sem., 456, 588, 646 (1911); 21, 1° sem., 61, 208, 493; 2° sem., 524, 634 (1912).

tra il gruppo naturale a cui appartengono ed un altro gruppo, coi cloruri degli elementi di questo secondo gruppo.

È noto come i primi elementi del primo piccolo periodo abbiano in parecchi punti una maggiore analogia di comportamento cogli elementi del gruppo successivo e particolarmente con quello del secondo piccolo periodo che non cogli elementi del loro gruppo. E così il litio assomiglia al magnesio, il berillio all'alluminio, il boro al silicio.

Anche per le leghe metalliche binarie formate da questi elementi tra di loro e cogli altri, Masing e Tammann⁽¹⁾ dimostrarono come non valgano le regole sulla tendenza a combinarsi dedotte per gli altri elementi e come anzi il comportamento del litio nelle leghe si avvicini maggiormente a quello del magnesio cogli stessi elementi che non a quello degli alcalini. Inoltre questi sperimentatori trovarono che da miscele fuse di magnesio e litio si deposita una serie di cristalli misti con lacuna molto ristretta, fatto abbastanza raro tra i metalli a punto di fusione relativamente basso.

Dallo studio dei sistemi del cloruro di litio coi cloruri alcalini si poté dedurre una maggiore analogia del cloruro di litio coi cloruri del sotto-gruppo del sodio che non per quelli del sotto-gruppo del potassio, dal fatto che mentre il cloruro di litio dà cristalli misti coi cloruri del secondo sotto-gruppo, in rapporti più o meno larghi, esso è affatto insolubile allo stato solido nei cloruri del primo sotto-gruppo.

Da O. Menge⁽²⁾ venne dimostrato che tanto il cloruro di potassio quanto il cloruro di sodio coi cloruri di magnesio e calcio danno composti ben rivelabili. Dato ciò sembrava interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro di litio col cloruro di magnesio e gli altri cloruri alcalino-terrosi.

Miscele di un sale di litio con un sale di elementi alcalino-terrosi vennero già sperimentate da Wallace⁽³⁾, che sperimentò i sistemi $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSiO}_3$; $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$; $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$; $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{BaSiO}_3$; e ne dedusse una miscibilità parziale allo stato solido (per tutti i sistemi si ha il tipo quinto di cristallizzazione dei cristalli misti) e da Müller⁽⁴⁾, che sperimentò il sistema $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$, deducendo per le concentrazioni sperimentate, la formazione di un semplice eutettico.

Tuttavia dato che i sali sperimentati da Wallace fondono molto alti e e specialmente i silicati danno risultati non sempre attendibili per le eccessive soprafusioni, ed anche per avere una serie di esperienze direttamente comparabili con quelle già da me eseguite ho creduto bene estendere la ricerca ai cloruri di questi elementi.

⁽¹⁾ Zeitschr. f. an. Chem. 67, 197 (1910).

⁽²⁾ Zeitschr. f. an. Chem. 72, 162 (1911).

⁽³⁾ Zeitschr. f. an. Chem. 63, 1 (1909).

⁽⁴⁾ N. Jahrb. f. Min. u. Geol. Beil. 30, 1 (1910).

1. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di magnesio.*

Il cloruro di magnesio era lo stesso da me usato altre volte, proveniente dalla ditta Kahlbaum e conteneva circa 1 % di ossido e 5 % di acqua; di questo venne tenuto conto nel calcolo delle percentuali delle varie miscele.

Dalle curve di raffreddamento di queste ultime risultò che i due componenti sono completamente solubili allo stato solido; l'intervallo di cristallizzazione delle soluzioni solide risultanti è molto ristretto ed il fine di cristallizzazione non è ben netto, dimodochè nella fig. 1^a son dati solamente gli inizi di cristallizzazione. La curva inoltre presenta un minimo di solidificazione a 40 mol % di MgCl₂ e a 570°; la curva di raffreddamento di questa miscela è infatti caratteristica.

TABELLA 1^a.

Molecole % di Mg Cl ₂	Inizio di cristallizza- zione	Fine di cristallizza- zione
0.0	602°	—
5.58	590	583
11.3	586	—
16.2	580	—
30.5	577	—
39.7	570	—
56.8	580	—
70.2	595	579
80.0	602	595
89.0	658	646
100.0	712	—

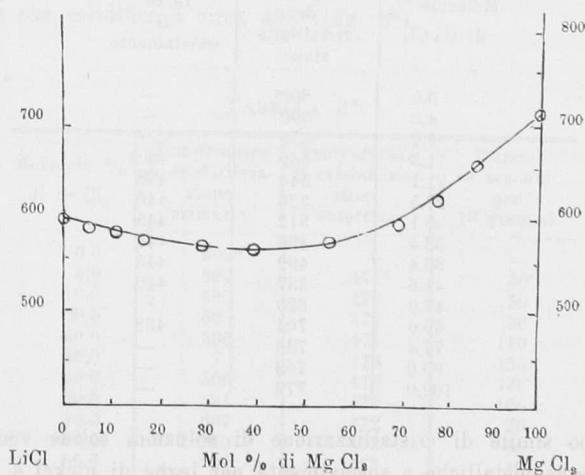


FIG. 1. — Cloruro di litio + cloruro di magnesio.

Le curve di raffreddamento vennero costruite sino a 300°. ma non venne notato, sino a questa temperatura, alcuno sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione parziale o totale delle soluzioni solide.

2. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di calcio.*

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di litio sino a 492° circa e a 36.6 mol. % di CaCl₂ per risalire al punto di fusione del cloruro di calcio. Per le miscele comprese tra 10 e 60 mol. % di CaCl₂ si nota, quando tutta la massa è solidificata, uno sviluppo di calore che ha il suo massimo di temperatura a 30.1; 33.4; 36.4 mol % di CaCl₂ e che va lentamente diminuendo per un contenuto inferiore o superiore di CaCl₂ (tabella 2^a).

Dalle curve di raffreddamento si rivela con sicurezza solamente l'inizio di cristallizzazione, ed il secondo arresto che avviene quando tutta la massa è solidificata. La miscela a 36.4 mol. di CaCl₂ che corrisponde al minimo di cristallizzazione, cristallizza a temperatura quasi costante (492°) con produzione di calore notevolissima, mentrechè al secondo arresto corrisponde uno sviluppo di calore molto più debole. Dal diagramma costruibile coi dati termici (fig. 2^a) si deve concludere che i due componenti danno una serie continua di soluzioni solide che cristallizza con un minimo molto acuto. Tuttavia queste soluzioni solide si scindono ad una temperatura assai vicina a quella di solidificazione, riducendosi rapidamente ad un miscuglio meccanico di due soluzioni solide dei componenti in rapporti assai limitati.

TABELLA 2^a.

Molecole % di CaCl ₂	Inizio di cristallizza- zione	Inizio di smistamento
0.0	602°	—
4.3	590	—
9.2	575	—
14.3	560	430°
21.1	540	438
27.5	525	440
30.1	512	445
33.4	496	445
36.4	492	445
41.6	537	440
47.0	620	?
60.0	704	432
77.4	738	—
90.0	763	—
100.0	772	—

Un tipo simile di cristallizzazione di soluzioni solide venne trovato anche in leghe metalliche e specialmente per leghe di nickel e cromo (¹).

(¹) G. Voss. Zeitsch. f. an. Chem. 57, 60 (1908).

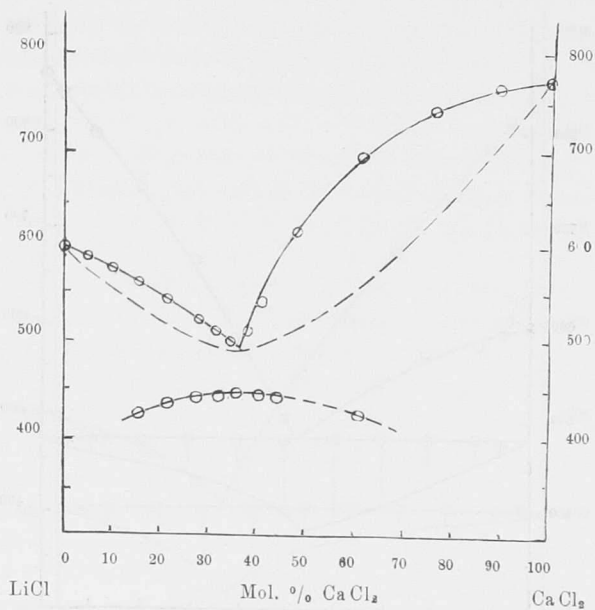


FIG. 2. — Cloruro di litio + cloruro di calcio.

3. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di stronzio.*

Dai dati termici ottenuti risulta che non danno né combinazioni né soluzioni solide, ma un semplice eutettico, la cui concentrazione è circa 48 mol. % di SrCl_2 , e che solidifica a circa 492° (fig. 3^a).

TABELLA 3^a.

Molecole % di SrCl_2	Temperatura di cristallizza- zione primaria	Temperatura di cristallizza- zione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi
0.0	602°	—	—
5.0	597	471°	30"
10.0	582	473	50
20.0	561	472	90
30.0	536	471	110
40.0	?	473	150
50.0	500	473	120
60.0	581	473	100
70.0	667	472	70
80.0	740	473	60
90.0	790	473	40
95.0	832	471	20
100.0	860	—	—

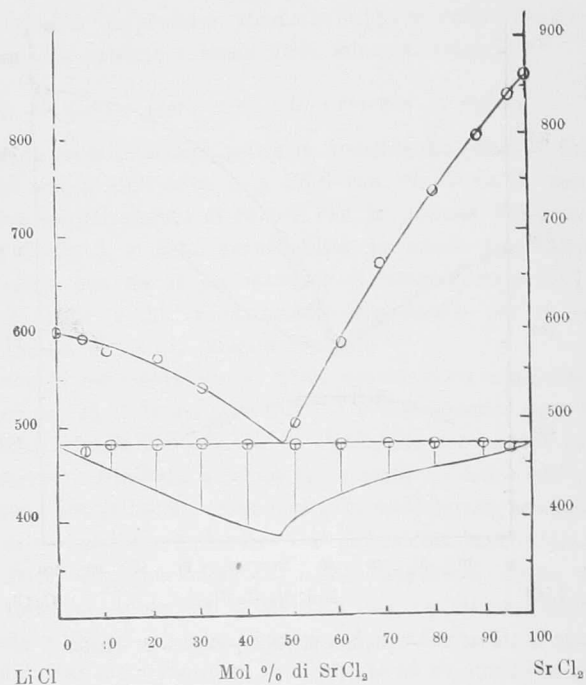


FIG. 3. — Cloruro di litio + cloruro di stronzio.

4. Il sistema cloruro di litio - cloruro di bario.

Analogamente al sistema precedente non si ha nè formazione di composti nè formazione di soluzioni solide. La miscela eutettica giace circa a 33 mol. di $BaCl_2$ e a 510° (fig. 4^a).

TABELLA 4^a.

Molecole % di $BaCl_2$	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi	Temperatura di trasformazione di $BaCl_2$
0.0	602°	—	—	—
5.0	592	507°	30''	—
20.0	580	508	40	—
20.0	560	511	80	—
30.0	532	510	150	—
40.0	556	510	120	—
50.0	649	510	90	—
60.0	713	512	70	—
70.0	775	510	50	—
80.0	825	510	40	—
90.0	876	511	30	—
95.0	903	502	?	—
100.0	960	—	—	923

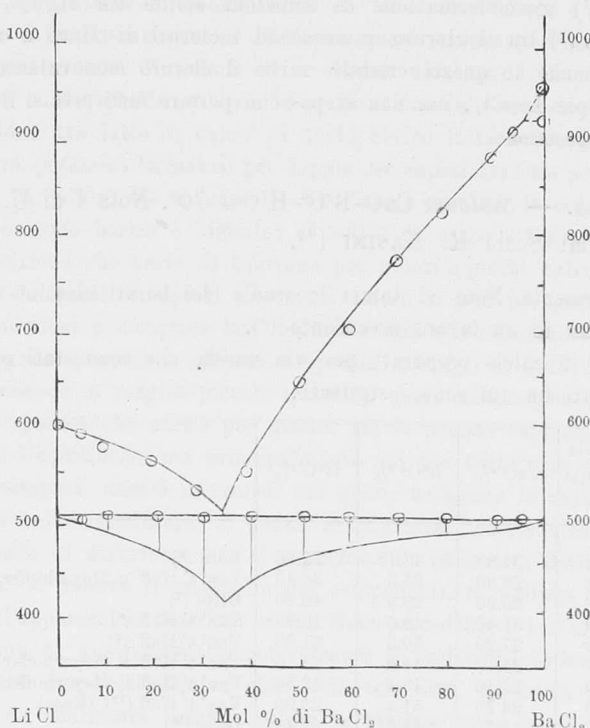


FIG. 4. — Cloruro di litio + cloruro di bario.

Concludendo, il cloruro di litio forma:

- 1°) col cloruro di magnesio soluzioni solide in tutti i rapporti, stabili anche a bassa temperatura;
- 2°) col cloruro di calcio pure soluzioni solide che si scompongono per raffreddamento;
- 3°) coi cloruri di stronzio e bario semplici eutettici.

Ciò sta in accordo col ben noto fatto che la analogia del litio, massima pel magnesio, va diminuendo col crescere del peso atomico degli altri metalli alcalino-terrosi. D'altro lato si rileva come il comportamento del litio si scosti da quello degli altri alcalini, che col cloruro di magnesio danno cloruri doppi; nell'assieme i fatti osservati stanno quindi in accordo con le regolarità del sistema periodico. Resta la questione come una molecola LiCl possa dare soluzioni solide con ana MgCl₂ o CaCl₂. A prescindere dal fatto che a temperature elevate si hanno cristalli misti anche per composti di forme di combinazioni che presentano una diversità anche maggiore, ricorderò

che Steger⁽¹⁾ trovò formazione di soluzioni solide tra HgI_2 e AgI e G. Herrmann⁽²⁾ tra il cloruro rameoso ed i cloruri di zinco e cadmio. Si può supporre che in questi cristalli misti il cloruro monovalente entri in molecole doppie Li_2Cl_2 , ma non si possono portare fatti precisi in appoggio a questa supposizione.

Chimica. — *Sistema* $CaO-B_2O_3-H_2O$ a 30° . Nota I di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI⁽³⁾.

Colla presente Nota si inizia lo studio dei borati alcalino-terrosi coi metodi indicati in un lavoro precedente⁽⁴⁾.

I borati di calcio preparati per via umida che sono stati più sicuramente descritti fin qui sono i seguenti:

	Molecole $CaO B_2O_3$ H_2O	CaO %	B_2O_3 %	H_2O %	
I	1-1-2	34.59	43.18	22.23	Rose ⁽⁵⁾
II	1-1-4	28.30	35.3	36.40	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽⁶⁾
III	1-1-6	23.90	29.9	46.20	Ditte ⁽⁷⁾
IV	4-5-9	31.40	48.9	18.90	Van' t' Hoff ⁽⁸⁾
V	2-3-5	27.20	50.9	21.90	Van' t' Hoff ⁽⁸⁾
VI	2-3-7	25.10	46.8	28.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽¹⁰⁾
VII	2-3-9	23.10	43.4	33.50	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽¹¹⁾
VIII	3-5-9	24.70	51.4	23.90	Van' t' Hoff ⁽¹²⁾ (Rose)
IX	1-2-5	19.59	48.93	31.48	Ditte ⁽¹³⁾
X	1-2-8	16.48	41.15	42.37	Popp ⁽¹⁴⁾
XI	1-3-4	16.60	62.10	21.30	Ditte ⁽¹⁵⁾ Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽¹⁶⁾
XII	1-3-8	13.70	51.20	35.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽¹⁷⁾
XIII	1-3-12	11.70	43.50	54.80	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ⁽¹⁸⁾
XIV	1-4-9	11.20	56.20	32.60	Laurent ⁽¹⁹⁾
XV	1-4-12	10.14	50.72	39.15	Ditte ⁽²⁰⁾

(1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 43, 595 (1903).

(2) Zeitschr. f. an. Chem. 71, 257 (1911).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(4) Rendic. R. Accad. Lincei, vol. XXI, 2, fasc. 12, pag. 855.

(5) Pogg. 86, 561; J. B. 1852, 312; V. anche Van' t' Hoff e Meyerhoffer Ann. 351 (1906) 102 e Van' t' Hoff e Behn. Ber. Berl. Ak. 1906, 653.

(6) Ann. 361 (1907) 100.

(7) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 248; Compt. rend. 96, 1883 1663; V. anche van' t' Hoff e Meyerhoffer, loc. cit.

(8) Ber. Berl. Akad. 1906, II 572.

(9) Id. id. pagg. 690, 653.

(10) Loc. cit.

(11) Loc. cit.

(12) Ber. Berl. Akad. 1906, II, 568.

(13) Loc. cit.

(14) Ann. Suppl. 8, 1872 10.

(15) Compt. rend. 77, 1873, 783.

(16) Loc. cit.

(17) Id. id.

(18) Id. id.

(19) Compt. Chim. 1850, 33; Ann. 76, 264; J. B. 1850, 257.

(20) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 252; Compt. rend. 1883, 1663.