

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sistemi binari del cloruro manganoso coi cloruri di alcuni metalli alcalini* (1). Nota di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Il cloruro potassico ed il cloruro ammonico si combinano, anche a bassa temperatura, col cloruro di magnesio per dare due composti molecolari del tipo $MCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$, il primo dei quali si trova in natura e costituisce il noto minerale la carnallite; il cloruro sodico con lo stesso cloruro di magnesio, dà in condizioni non ben stabilite, un composto la cui composizione è probabilmente eguale a quella dei cloruri di potassio e di ammonio e che cristallizza con una sola molecola di acqua di cristallizzazione (3).

Allo stato anidro, per fusione dei componenti venne stabilito da O. Menge (4) che nel sistema cloruro potassico-cloruro di magnesio, oltre alla formazione di un composto del tipo della carnallite, si ha pure formazione di un altro composto, più ricco in cloruro potassico, della composizione $2KCl \cdot MgCl_2$; e che nel sistema cloruro sodico-cloruro di magnesio si formano pure due composti di eguale composizione di quelli col cloruro potassico, i quali tuttavia fondono entrambi decomponendosi.

Tra il cloruro di litio ed il cloruro di magnesio non è noto alcun composto preparato per via umida: ed anzi, ad alta temperatura, da uno di noi venne stabilito (5) come si abbia, a differenza degli altri cloruri alcalini, formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, che non si scindono anche a temperature relativamente basse (300°).

La spiegazione del come molecole $LiCl$ diano soluzioni solide con molecole $MgCl_2$, risulta difficile; si può tuttavia ammettere che il cloruro di litio abbia molecole doppie, ma nessun fatto è ad avvalorare questa semplice supposizione. Tuttavia il fatto ci sembrò abbastanza interessante per estendere maggiormente le ricerche.

Da uno di noi (6) venne trovato come ad alta temperatura il cloruro di magnesio dia col cloruro manganoso soluzioni solide in ogni rapporto: ora noi volemmo vedere quale fosse il comportamento dei cloruri di litio, sodio

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1913.

(3) Ved. Poggiale, *Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences*, 20, 1180.

(4) *Zeit. f. an. Ch.*, 72, 162 (1911).

(5) *Questi Rendic.*, 22, 1° sem., 629 (1913).

(6) *Questi Rendic.* 21, 2° sem., 634 (1912).

e potassio con questo sale, e cioè se pure da questo studio risultasse quella stessa diversità di comportamento che si ha col cloruro di magnesio.

Le relazioni tra questi sali per via umida sono già state studiate. Saunders (1) trovò che da soluzioni acquose miste di cloruro potassico e di cloruro manganoso si ha separazione di un composto molecolare $KCl \cdot MnCl_2 + H_2O$, mentrechè da soluzioni miste del cloruro manganoso col cloruro sodico non si ha separazione di alcun composto.

In seguito tra i materiali eruttati dal Vesuvio nel 1906, presso Ottajano, venne trovato da Johnstone-Lavis (2) un minerale anidro che, dall'analisi, risultò avere la composizione $4KCl \cdot MnCl_2$ (cloromanganokalite). Finalmente in questi ultimi tempi I. Süss (3) studiò a fondo il modo di combinarsi per via umida del cloruro potassico col cloruro manganoso col variare della temperatura, e trovò che il composto, già trovato da Saunders, si forma solamente al di sopra di $+6^\circ$; che a $28^\circ.4$ giace la temperatura più bassa di formazione di un nuovo composto della formola $2KCl \cdot MnCl_2$ che cristallizza con due molecole d'acqua di cristallizzazione, e che finalmente a $62^\circ.6$ comincia l'esistenza di un composto che si deposita anidro, la composizione del quale è identica a quella della cloromanganokalite di Johnstone-Lavis.

Le esperienze procedettero nel solito modo: dei sali usati, tanto il cloruro manganoso quanto il cloruro di litio vennero essiccati in corrente di acido cloridrico gassoso. Le miscele vennero portate a fusione in atmosfera di azoto.

1. Il sistema $LiCl - MnCl_2$.

Dai dati raccolti nella tabella I e dall'esame del diagramma a fig. 1 risulta che per fusione delle miscele dei due sali si ha formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, le temperature di cristallizzazione delle quali presentano un minimo a circa 48 mol. % di cloruro di litio e a 555° . Fino a 250° non venne notato alcun arresto attribuibile ad una loro decomposizione. L'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per potere cogliere tanto l'inizio quanto la fine di solidificazione.

(1) Ann. Chem. Journ., 14, 127 (1892).

(2) Min. Mag., 15, 54 (1908).

(3) Zeit. f. Kryst. u. Min., 51, 248, (1912).

TABELLA I.

Molecole % di Li Cl	Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo in gradi
0.0	650°	—	—
10.0	630	605°	25°
20.0	615	578	37
30.0	583	559	14
40.0	563	555	8
50.0	562	555	7
60.0	575	563	18
80.0	586	578	8
90.0	595	585	10
100.0	602	—	—

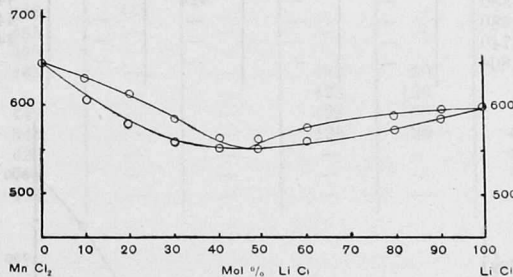


FIG. 1.

2. Il sistema Na Cl — Mn Cl₂.

Dall'esame delle curve di raffreddamento delle miscele fuse dei due sali risulta il diagramma a fig. 2. Certamente si ha formazione di due composti decomponibili alla fusione, la composizione dei quali molto probabilmente è rispettivamente Na Cl. 2 Mn Cl₂ e 4 Na Cl. Mn Cl₂, ma non risulta chiaramente nè dalle durate degli arresti dovuti allo sviluppo di calore nella loro formazione, nè dalla scomparsa dell'arresto eutettico. Le loro temperature di formazione sono molto vicine; rispettivamente 441° e 445°. La miscela eutettica tra i due composti giace ad una temperatura di soli venti gradi inferiore a quella della loro formazione. L'arresto eutettico scompare rispettivamente a 30 e a 80 mol. % di cloruro sodico; e quindi molto probabilmente, ai due composti spetta la formula data sopra. Molto verosimilmente non si ha formazione di soluzioni solide, o lo si ha in rapporti limitatissimi.

TABELLA II.

Molecole % NaCl	Temperature di cristallizzaz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi	3° arresto	Durate in secondi
0,0	650°	—	—	—	—	—	—
10,0	628	441°	—	—	—	—	—
20,0	594	443	40''	—	—	—	—
30,0	556	442	70	—	—	—	—
35,0	520	442	45	427°	—	—	—
40,0	490	441	—	426	—	—	—
45,0	?	442	—	425	40''	—	—
50,0	—	—	—	425	10	—	—
55,0	448	—	—	424	60	—	—
60,0	460	—	—	425	—	446°	40''
65,0	520	—	—	424	—	445	60
70,0	580	—	—	424	—	445	70
80,0	680	—	—	—	—	445	70
90,0	740	—	—	—	—	442	20
100,0	804	—	—	—	—	—	—

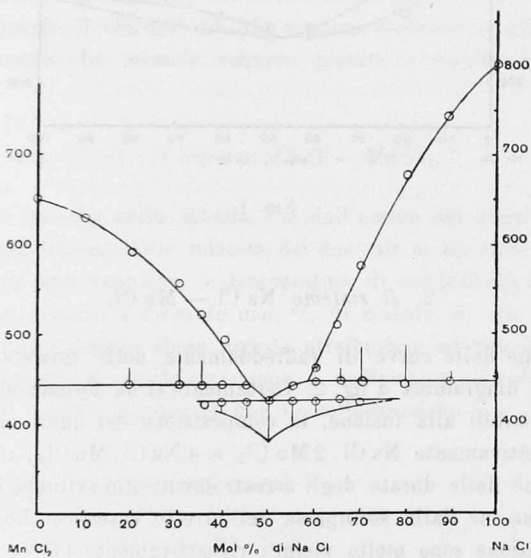


FIG. 2.

3. Il sistema K Cl — Mn Cl₂.

Dalla tabella III e dal diagramma a fig. 3 si deduce che, per fusione, i due sali si combinano per dare luogo a due composti, uno dei quali fonde

senza decomposizione, mentre l'altro si decompone. Il primo di questi due giace a 50 mol. %, e quindi viene ad avere la formola $KCl \cdot MnCl_2$, e perciò corrisponde al composto trovato da Saunders (ved. sopra) allo stato anidro; la sua temperatura di fusione è circa a 495° .

TABELLA III.

Molecole % di KCl	Temperature di cristallizzaz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi	3° arresto	Durate in secondi
0.0	650°	—	—	—	—	—	—
10.0	627	450°	30''	—	—	—	—
20.0	575	450	40	—	—	—	—
30.0	405	450	80	—	—	—	—
35.0	—	449	150	—	—	—	—
40.0	466	448	30	—	—	—	—
45.0	488	448	—	—	—	—	—
50.0	495	—	—	—	—	—	—
55.0	490	—	—	—	—	—	—
60.0	465	—	—	428°	20''	—	—
65.0	—	—	—	428	120	—	—
70.0	449	—	—	428	60	—	—
75.0	540	—	—	426	20	445°	80''
80.0	620	—	—	—	—	445	120
90.0	715	—	—	—	—	446	60
100.0	774	—	—	—	—	—	—

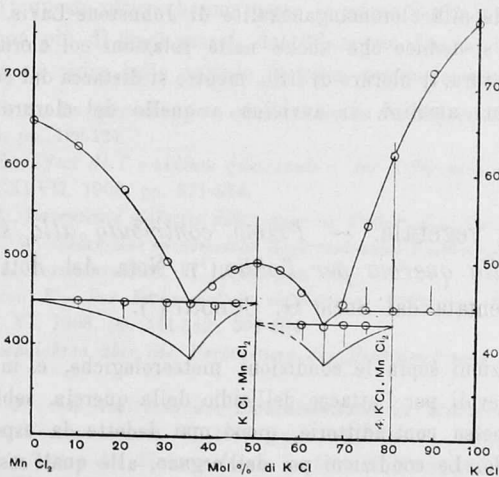


FIG. 3.

Il secondo ha la sua temperatura di formazione a 445° , e la sua composizione è senza dubbio eguale a quella della cloromanganokalite di Johnstone-

Lavis; viene quindi ad avere la formula $4\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$. La miscela eutettica tra il cloruro potassico ed il composto $\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$ giace a 35 mol. % di KCl e a 450° ; quella tra i due composti giace a 65 mol. % e a 428° circa.

Non si ha quindi nessun dato per concludere per l'esistenza del composto trovato da Süß (ved. sopra) la cui composizione si avvicina a quella della miscela eutettica tra $4\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$ e $\text{KCl} \cdot \text{MnCl}_2$. Anche in questo sistema la formazione di soluzioni solide o non avviene affatto, o se pure avviene in rapporti limitatissimi.

CONCLUSIONI.

Come col cloruro di magnesio, il cloruro di litio per fusione allo stato anidro, forma soluzioni solide in ogni rapporto col cloruro manganoso, il quale (ved. sopra), pure col cloruro di magnesio forma una serie non interrotta di soluzioni solide.

Col cloruro di sodio il cloruro manganoso si combina per dare due composti, la probabile composizione dei quali è $\text{NaCl} \cdot 2\text{MnCl}_2$ e $4\text{NaCl} \cdot \text{MnCl}_2$. La preparazione di composti molecolari tra il cloruro manganoso ed il cloruro sodico era stata tentata da Saunders per via umida senza risultato, e non mi consta che altri abbiano preparato tali composti.

Dei tre composti noti tra il cloruro potassico ed il cloruro manganoso, a bassa temperatura, ad alta si ha formazione solamente di due, uno dei quali corrisponde alla cloromanganokalite di Johnstone-Lavis.

Da questo si deduce che anche nelle relazioni col cloruro manganoso ad alta temperatura, il cloruro di litio, mentre si distacca dal comportamento degli altri cloruri alcalini, si avvicina a quello del cloruro di magnesio.

Patologia vegetale. — Primo contributo allo studio della recettività della quercia per l'oidio ⁽¹⁾. Nota del dott. VINCENZO RIVERA, presentata dal Socio G. CUBONI ⁽²⁾.

Le osservazioni sopra le condizioni meteorologiche, e, in generale, di ambiente, favorevoli per l'attacco dell'oidio della quercia, sebbene numerosissime, sono spesso contraddittorie, quasi mai dedotte da esperimenti condotti con metodo. Le condizioni poi dell'organo, alle quali esso diventa recettivo, sono state poco o nulla studiate.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nella R. Stazione di patologia vegetale di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 15 luglio 1913.