

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

stessa, sappiamo (n. 3) che la soluzione più generale si ottiene aggiungendo ad  $h_i(t)$ , che si può porre sempre sotto la forma (16), la funzione seguente:

$$(18) \quad q(t) = \chi(t) - \sum_{i=1}^{\infty} \psi_i(t) \int_0^n \chi(\xi) \psi_i(\xi) d\xi,$$

dove  $\chi(t)$  è una funzione arbitraria nell'intervallo  $(0, n)$ .

Se poniamo

$$\chi_r(t) = \chi(t + r - 1) \quad , \quad q_r(t) = q(t + r - 1) \quad (0 \leq t \leq 1) \\ (r = 1, 2, 3, \dots, n),$$

si avrà, altresì, dalla (18):

$$(19) \quad q_r(t) = \chi_r(t) - \sum_{i=1}^{\infty} \psi_{ir}(t) \int_0^1 \sum_k^n \chi_k(\xi) \psi_{ik}(\xi) d\xi.$$

Quindi la soluzione del sistema di equazioni integrali di prima specie (9) sarà data da

$$h_r(t) + q_r(t), \quad (r = 1, 2, 3, \dots, n)$$

dove  $h_r(t)$  e  $q_r(t)$  risultano espressi rispettivamente dalle (17) e (19). La soluzione, pertanto, comporta  $n$  funzioni arbitrarie.

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

In una Nota precedente (3) vennero studiati i sistemi del cloruro di litio coi cloruri degli elementi alcalino-terrosi: si giunse così a stabilire che il cloruro di litio dà ad alta temperatura soluzioni solide coi cloruri di magnesio e di calcio e semplici eutettici coi cloruri di stronzio e di bario, in accordo colla nota analogia del litio massima per il magnesio e man mano diminuente per gli altri alcalino-terrosi.

Il tallio monovalente riunisce in sè il carattere di un metallo alcalino con quello di un metallo pesante del tipo del piombo: così, per esempio, l'energia del suo idrato è paragonabile a quella degli idrati alcalini, la so-

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 22 giugno 1913.

(3) Questi Rendiconti, 22, 1<sup>a</sup> sem., pag. 629 (1913).

lubilità del cloruro ed il suo basso punto di fusione sono paragonabili con quelli del cloruro di piombo.

Dallo studio dei sistemi binari del cloruro talloso<sup>(1)</sup> coi cloruri degli elementi monovalenti risultò un'analogia di comportamento quasi perfetta del cloruro talloso coi cloruri degli elementi del sottogruppo del potassio. È noto come il cloruro potassico dia, anche ad alta temperatura, composti ben definiti col cloruro di piombo<sup>(2)</sup> e col cloruro di cadmio<sup>(3)</sup>. Sono pure noti parecchi composti del cloruro potassico coi cloruri di mercurio<sup>(4)</sup> e di cadmio<sup>(5)</sup>, di stagno (stannoso)<sup>(6)</sup> e di piombo<sup>(7)</sup> preparati per via umida. Mi parve quindi interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro talloso coi cloruri di questi metalli pesanti. Vennero quindi sperimentati i sistemi  $TlCl - PbCl_2$ ;  $TlCl - SnCl_2$ ;  $TlCl - HgCl_2$ ;  $TlCl - CdCl_2$ . Dei punti di fusione di questi cloruri venne già detto in Note precedenti. Il comportamento delle leghe metalliche binarie corrispondenti a questi sistemi è noto: col piombo il tallio dà un composto  $PbTl_3$  con formazione di soluzioni solide in larghissimi rapporti<sup>(8)</sup>; lo stagno è molto solubile allo stato solido nel tallio<sup>(9)</sup>. Col mercurio il tallio forma un composto  $Hg_3Tl$  unitamente a soluzioni solide in larghi rapporti<sup>(10)</sup> e finalmente il tallio è solubile nel cadmio<sup>(11)</sup> allo stato solido circa il 25 %.

#### 1. Il sistema $TlCl - PbCl_2$ .

Dal diagramma (fig. 1) che risulta dalle curve di raffreddamento delle miscele di cloruro talloso e di cloruro di piombo si deve concludere per una completa miscibilità allo stato solido. Le temperature di cristallizzazione dei cristalli misti presentano un minimo a 40 mol. % di cloruro di piombo e a 370° circa.

Per qualche miscela l'intervallo di cristallizzazione è sufficientemente netto per potere cogliere tanto l'inizio quanto la fine di cristallizzazione.

(1) Questi Rendiconti, 20, 1° sem., pag. 457; 2° sem., pag. 587 (1911); 21, 2° sem., pag. 77 (1912).

(2) R. Lorenz u. Ruckstahl, Zeit. f. an. Ch., 51, 70 (1906).

(3) H. Brand, N. Jah. f. Min. G. u. P. 32, Bb., 627 (1911).

(4) Bornsdorff, Pogg. Ann. 17, 122.

(5) V. Hauer, Jahresb., 1886, 224.

(6) I. Remsen e G. M. Richardson. Am. Chem. Soc. 14, 90.

(7) H. L. Wells e P. T. Walden. Zeit. f. an. Ch. 3, 206.

(8) Kurnakow u. Puschin, Zeit. f. an. Ch. 52, 435 (1907); K. Lewkonija, id., 52, 454 (1907).

(9) Kurnakow u. Puschin, Zeit f. an. Chem., 30, 136 (1902).

(10) " " " " " 30, 86 (1902).

(11) " " " " " 30, 106 (1902).

2. *Il sistema Tl Cl — Sn Cl<sub>2</sub>.*

Come venne da me trovato<sup>(1)</sup> il cloruro stannoso dà, col cloruro di piombo soluzioni solide in ogni rapporto. Il comportamento del cloruro talloso col cloruro stannoso è perfettamente simile a quello col cloruro di piombo. Anche in questo caso le temperature di solidificazione presentano un minimo a 82 mol. % di Sn Cl<sub>2</sub> e a 185°. Molto verosimilmente l'intervallo di cristallizzazione è molto più ristretto che non pel sistema precedente.

3. *Il sistema Tl Cl — Hg Cl<sub>2</sub>.*

Nella fusione delle miscele di questi due sali distilla alquanto cloruro mercurico, che si raccoglie nelle parti fredde della provetta ove avviene la fusione. In questo sublimato non esiste traccia di sali tallosi, dimodochè, una volta raccolto e pesato, si può portare poi una correzione nella composizione della miscela solidificata.

I due sali ad alta temperatura si combinano per dare luogo a due diversi composti, uno dei quali ha certamente la formula Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> e fonde inalterato a 224°, e l'altro assai probabilmente la formola 4 Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> decomponibile alla fusione, la cui temperatura di formazione giace a 250°. Questi due composti danno tra loro e coi componenti soluzioni solide in rapporti assai larghi. La miscela eutettica tra le soluzioni solide sature tra Hg Cl<sub>2</sub> e Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> giace a 64 mol. % circa di cloruro mercurico e a 183° circa. Le durate di arresto di questa cristallizzazione eutettica si riducono a zero rispettivamente a 53 e a 76 mol. % di Hg Cl<sub>2</sub>, concentrazioni che possono essere prese come il limite di saturazione delle soluzioni solide tra Hg Cl<sub>2</sub> e Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub>.

Si ha inoltre formazione di soluzioni solide tra il composto Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> e il composto 4 Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub>, dimodochè l'arresto eutettico tra i due scompare a concentrazioni in cloruro talloso inferiori della composizione data per quest'ultimo composto, la composizione del quale non risulta netta nemmeno dalle durate di arresto dovute allo sviluppo di calore nella sua formazione (ved. tab. 3<sup>a</sup> e diagramma 3°). La miscela eutettica giace a 32 mol. % circa di Hg Cl<sub>2</sub> e a 205°, le durate di questa cristallizzazione si annullano a concentrazioni inferiori a quelle date per la concentrazione dei due composti, ma non si potè cogliere esattamente il limite. Per la curva di raffreddamento della miscela a 3,3 mol. % di Hg Cl<sub>2</sub> non si nota nessun arresto alla temperatura di formazione (250°) di 4 Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub>; ciò farebbe concludere per la formazione di soluzioni solide tra 4 Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> ed il cloruro talloso.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, 20, 1° sem., 61 (1911).

4. *Il sistema* Tl Cl — Cd Cl<sub>2</sub>.

Non sono note le relazioni tra il cloruro di cadmio ed il cloruro mercurico, ma, come risulta da precedenti esperienze, l'ioduro mercurico dà soluzioni solide in ogni rapporto coll'ioduro di cadmio.

Dall'esame termico delle miscele di cloruro talloso col cloruro di cadmio risulta solamente la formazione di un composto della formola Tl Cl . Cd Cl<sub>2</sub> che fonde inalterato a 426° circa. Le miscele eutettiche tra questo composto ed i due componenti giacciono a 27 e a 259°, e a 66 e a 400° molecole % di cloruro di cadmio; le durate di queste cristallizzazioni probabilmente si annullano a 50 mol. % ed ai componenti puri, dimodochè si conclude che in questo sistema la formazione di soluzioni solide è nulla, od avviene in rapporti strettissimi.

CONCLUSIONI.

Contrariamente al comportamento del cloruro potassico, col quale ha tanta analogia di comportamento, il cloruro talloso forma col cloruro di piombo ad alta temperatura soluzioni solide in ogni rapporto. La formazione di queste è in accordo colla parziale analogia dei sali tallosi coi sali di piombo. Si ha pure formazione di soluzioni solide in ogni rapporto col cloruro stannoso, che col cloruro di piombo è completamente isomorfo. Formazione di soluzioni solide tra sali di questi elementi si ha pure, secondo L. F. Hawley<sup>(1)</sup>, tra i solfuri per precipitazione contemporanea di essi da una loro soluzione mista. Il comportamento del cloruro potassico col cloruro stannoso ad alta temperatura non è noto, ma a bassa temperatura (vedi sopra) i due sali si combinano per dar origine a parecchi composti.

Il comportamento del cloruro talloso coi cloruri di cadmio e di mercurio va riavvicinandosi a quello del cloruro potassico.

Col cloruro mercurico unitamente alla formazione di soluzioni solide si ha formazione di due composti Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> e 4 Tl Cl . Hg Cl<sub>2</sub> (?). Di questi due il primo era già stato studiato da Jörgensen<sup>(2)</sup>; l'altro, a quanto mi consta, non era noto. Col cloruro potassico (vedi sopra) il cloruro mercurico a bassa temperatura dà diversi composti uno dei quali del tipo del primo di quelli da me trovati col cloruro talloso.

Finalmente col cloruro di cadmio il cloruro talloso dà solamente un composto Tl Cl . Cd Cl<sub>2</sub>, che a quanto mi risulta non era noto; ad alta temperatura il cloruro potassico dà, oltre ad un composto di questo tipo, un composto 4 KCl . Cd Cl<sub>2</sub>.

<sup>(1)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 29, 1011 (1907).

<sup>(2)</sup> Journ. f. prakt. Ch. 6, 86 (1872).

TABELLA 1<sup>a</sup>.

Molecole % di PbCl <sub>2</sub>	Inizio di cristallizz. in gradi	Fine della cristallizzazione
0,0	429°	—
10,0	409	386°
20,0	389	376
30,0	380	—
40,0	378	—
50,0	388	—
60,0	420	—
70,0	436	—
80,0	460	420
90,0	480	450
100,0	495	—

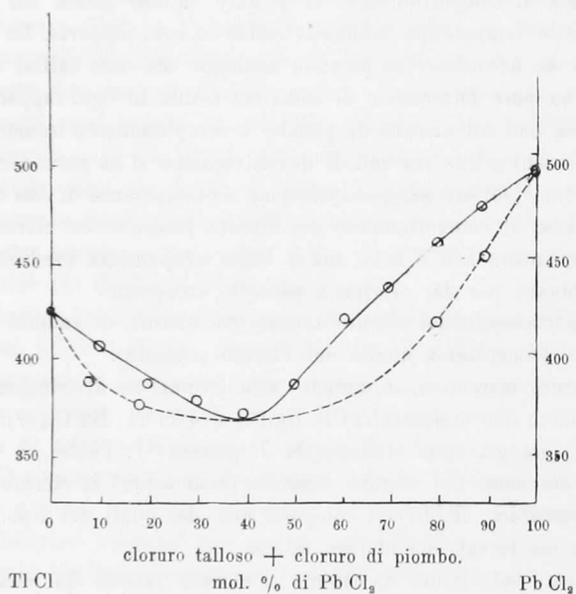


FIG. 1.

TABELLA 2<sup>a</sup>.

Molecole % di Sn Cl <sub>2</sub>	Inizio di cristallizzazione in gradi	Fine della cristallizzazione
0.0	429°	—
10.0	401	—
20.0	360	—
30.0	320	300°
40.0	294	260
50.0	265	252
60.0	230	—
70.0	210	200
80.0	190	—
90.0	212	190
100.0	250	—

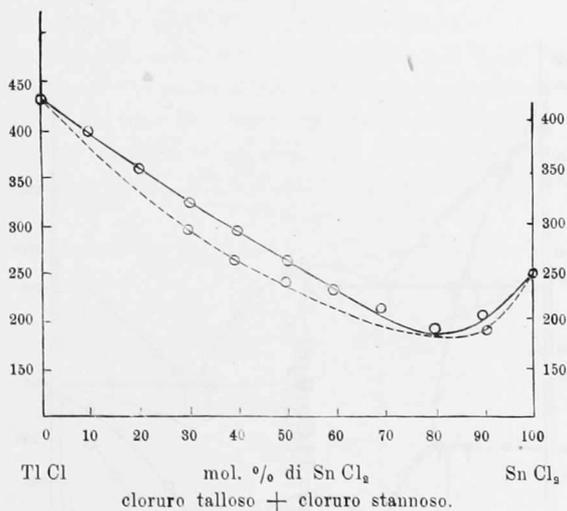


FIG. 2.

TABELLA 3<sup>a</sup>.

Molecole % di Hg Cl <sub>2</sub>	Temperatura di cristallizz. primaria	Fine di cristallizz.	1° arresto	Durate in secondi	Temperatura di cristallizz. eutettiche	Durate in secondi
0.0	429°	—	—	—	—	—
3.3	402	?	—	—	—	—
6.2	375	—	250°	30''	—	—
15.9	338	—	250	60	—	—
21.0	275	—	250	40	—	—
25.9	243	—	—	—	?	—
30.2	224	—	—	—	201°	?
35.0	213	—	—	—	200	70''
38.2	220	—	—	—	203	30
43.2	222	—	—	—	203	?
48.8	224	—	—	—	—	—
55.0	217	—	—	—	183	20
60.8	200	—	—	—	183	100
66.0	190	—	—	—	183	60
76.4	230	190°	—	—	—	—
87.5	255	235	—	—	—	—
92.7	270	250	—	—	—	—
100.0	275	—	—	—	—	—

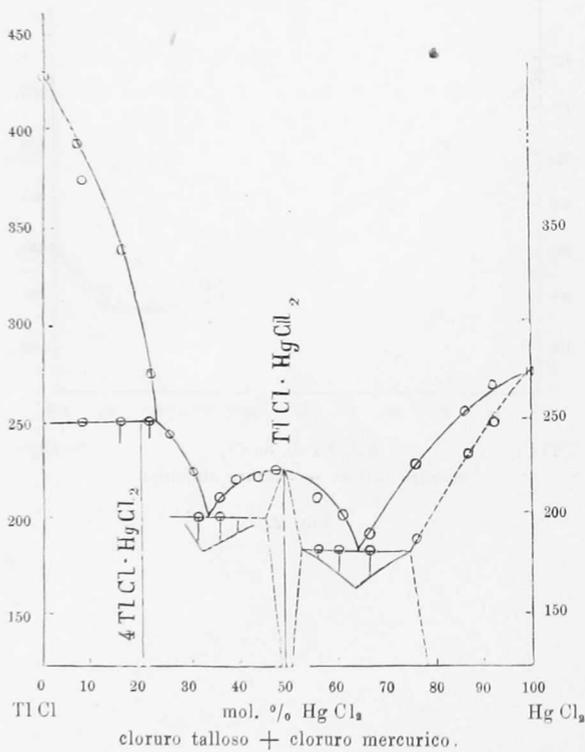


FIG. 3.

