

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. — *Solfati anidri* (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4).
Nota VII di G. CALCAGNI e D. MAROTTA, presentata dal Socio
PATERNÒ (1).

Il solfato di cadmio forma i seguenti sali doppi con i solfati alcalini:
 $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in cristalli monoclini stabili all'aria, che perdono acqua, ammoniaca e acido solforico innalzando la temperatura, fu preparato da Schiff e Hauer; questi ottenne anche, in piccoli cristalli, $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ottenne L. E. Tutton in cristalli monoclini da soluzioni equimolecolari dei componenti. L'identico sale con Rb_2SO_4 fu ottenuto in modo simile da A. E. Tutton (3).

Il solfato di potassio con il solfato di cadmio dà sali doppi con numero diverso di molecole di H_2O di cristallizzazione: con $1\frac{1}{2}$ H_2O von Hauer (4) ottenne in cristalli monoclini e in cristalli triclinali $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; inoltre da Wyruboff (5) è menzionato un solfato doppio di K e Cd con $4\text{H}_2\text{O}$.

Il solfato di cadmio forma infine solfati doppi anche con MgSO_4 con 6 e $14\text{H}_2\text{O}$; con CaSO_4 forma la cadmio-polialite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6).

Il solfato di cadmio si trova idrato con $1, \frac{4}{3}, \frac{5}{2}, \frac{8}{3}, 3, 4, 7\text{H}_2\text{O}$; anidro cristallizza in prismi ortorombici.

Il punto di fusione di CdSO_4 fu determinato da Ruff e Plato e fu trovato a 1000° (7). Anche noi abbiamo trovato la stessa temperatura pel punto di fusione; ma a 820° , sulle curve di riscaldamento e di raffreddamento, che di CdSO_4 abbiamo descritte, si osserva un effetto termico molto più notevole di quello corrispondente al punto di fusione (il quale è molto tenue).

Questo secondo arresto della caduta della temperatura è dovuto necessariamente ad una trasformazione del CdSO_4 ; esso si osserva anche in alcuni miscugli più ricchi in CdSO_4 , ma a temperatura sempre più bassa. Poco al disopra di 1000° si decompone rapidamente.

(1) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1918.

(2) Wien. Akad., Ber. 15, 23.

(3) Zeit. f. Kryst. 21, 557 e 559 (1893).

(4) Pogg. 138, 176.

(5) Zeit. f. Kryst. 22, 192 (1894).

(6) J. D'Aus-Ber. d. d. ch. Gesell. 41, 1777 (1908).

(7) Ber. d. d. ch. Gesell. 36, 2357 (1903).

Il solfato di cadmio si comporta con i solfati di sodio e di potassio come il solfato di magnesio, formando perfino gli stessi composti; del resto il Cd nel sistema periodico è proprio sotto Mg, il che indica che le sue proprietà sono più analoghe a quelle di questo elemento che non a quelle degli altri elementi del secondo gruppo.

Gli apparecchi adoperati, le condizioni sperimentali e le norme osservate sono identiche a quelle indicate nei precedenti lavori.

Sistema Cd SO₄ - Li₂ SO₄.

I risultati sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Li ₂ SO ₄ % in peso	Cd SO ₄ % in peso	Mol. % Li ₂ SO ₄	Mol. % Cd SO ₄	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temper. di trasformazione dei due componenti e loro miscela
100	0	100,00	0	856°	—	585°
95	5	97,29	2,71	832	—	575
90	10	94,46	5,54	811	551	570
85	15	91,30	8,70	786	551	575
80	20	88,34	11,66	756	551	570
75	25	85,14	14,96	716	556	580
70	30	81,54	18,46	671	556	570
65	35	77,85	22,15	631	551	570
60	40	73,96	26,04	586	551	575
58	42	72,34	27,66	563	551	—
55	45	69,88	30,12	—	551	—
53	47	68,10	31,90	—	551	—
50	50	65,44	34,56	566	551	—
45	55	60,76	39,24	591	551	575
40	60	55,80	44,20	616	551	—
35	65	50,49	49,51	656	551	—
30	70	44,80	55,20	711	546	—
25	75	38,70	61,30	761	546	—
20	80	32,13	67,87	811	551	—
15	85	24,77	75,23	861	551	—
10	90	17,40	82,60	—	541	—
0	100	0	100,00	1000	—	820

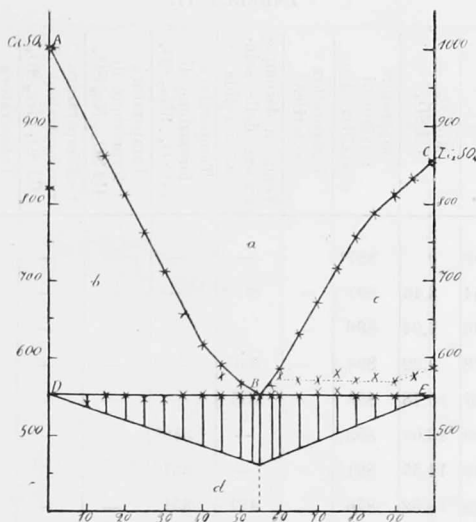


FIG. 1.

Il solfato di litio con quello di cadmio si comporta come con gli altri solfati di metalli bivalenti finora descritti. La curva di fusione di questo sistema ABC è semplicissima; essa consta di due rami discendenti dai punti di fusione dei componenti, che si tagliano nel punto eutettico alla concentrazione di 55 % Li_2SO_4 e 45 % CdSO_4 .

La temperatura eutettica, 551° , che compare in tutti i miscugli con notevolissime fermate, è al disotto di quella di trasformazione, i cui punti nella figura sono riuniti da una tratteggiata. Le durate delle fermate sono in generale funzione lineare della concentrazione; in alcune curve non si è potuto osservare la lunghezza dell'arresto per la vicinanza degli effetti termici.

Quindi il diagramma risulta diviso nel seguente modo:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea.
- b) " d'equilibrio tra fase liquida omogenea e CdSO_4 primario
- c) " " " " " e Li_2SO_4 "
- d) " d'esistenza della fase solida $\beta\text{-CdSO}_4 + \beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Sistema $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

Le reazioni che si svolgono in questo sistema tra i due componenti allo stato solido sono molte complicate e numerose; a questo si aggiunga la circostanza sfavorevole della tenuità degli effetti termici, e ci si potrà facilmente persuadere delle difficoltà incontrate nella descrizione del corrispondente diagramma.

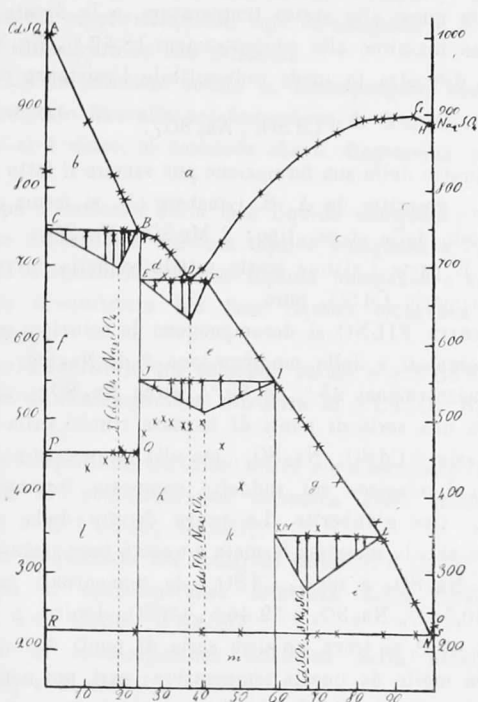


FIG. 2.

Le Chatelier ⁽¹⁾ ha descritto questo sistema, ma di esso ha dato soltanto la curva di fusione, che presenta un massimo a $\frac{2}{3}$ dell'ascissa, cioè corrispondente al composto $2 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Esso differisce perciò completamente da quello dato da noi.

La curva di fusione ABDGH presenta un massimo, un minimo e un gomito. Il massimo apparisce nel campo delle soluzioni solide alla concentrazione di circa 95 % Na_2SO_4 ; esso non corrisponde ad alcun composto, come abbiamo già fatto notare in precedenti casi simili. Il limite del campo dei cristalli misti è dato dalla concentrazione 41 % ca. Na_2SO_4 , la quale forma un eutettico col composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, che si decompone al di sopra della temperatura di 746°. Nel punto D, a 681°, si trova l'eutettico che corrisponde alle concentrazioni di 37 % Na_2SO_4 e 63 % CdSO_4 e si estende fino al miscuglio corrispondente al gomito. Dal punto D la curva risale, e alla concentrazione 23 % ca. Na_2SO_4 e alla temperatura di 746° presenta

⁽¹⁾ Ann. des mines, serie 9, T. 11, 209 (1897).

un gomito. I miscugli successivi non presentano la fermata eutettica, ma tutti una fermata quasi alla stessa temperatura, e la durata di queste fermate presenta un massimo alle concentrazioni 18,52 % Na_2SO_4 e 81,48 % CdSO_4 . Questo dimostra in modo indiscutibile l'esistenza del composto



Come prova indiretta della sua formazione può servire il fatto che nel sistema MgSO_4 - Na_2SO_4 , descritto da A. S. Ginsberg ⁽¹⁾, si forma nelle stesse condizioni il composto dello stesso tipo: $3 \text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Dal punto B parte l'ultimo tratto rettilineo della curva di fusione, in cui si separa primario CdSO_4 puro.

Lungo la curva FILNO si decompongono le soluzioni solide con formazione di altri composti e della modificazione β di Na_2SO_4 .

Tra le concentrazioni 23 % e 59 % circa Na_2SO_4 , alla temperatura di 551° si trova una serie di punti di fermata riuniti sulla linea JI. Lungo FI si separa il sale $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, ma alla temperatura di quasi 551° la soluzione solida I reagisce col suddetto composto formando l'altro sale $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, tipo glauberite. La prova diretta della sua esistenza è fornita dal fatto che la massima fermata a questa temperatura l'ha la massa fusa con 40 % Na_2SO_4 e 60 % CdSO_4 ; le percentuali corrispondenti al composto sono 40,54 % Na_2SO_4 e 59,46 % CdSO_4 . Inoltre, a temper. un poco più bassa, verso 496°, si trova un'altra serie di punti di fermata, alcuni dei quali si scostano molto da questa temperatura; essi, pur non mostrando una grande regolarità nelle durate degli effetti termici, presentano un massimo alla stessa concentrazione suindicata. Questo fatto ci induce ad ammettere che il composto $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ passi in una modificazione β ; ciò costituisce una seconda prova diretta della sua esistenza. Come prova indiretta può servire il fatto che esso è un tipo di composto, glauberite, frequente e ben determinato.

A temperatura di poco inferiore, di circa 40°, si trova tra 23 % e 0 % Na_2SO_4 un'altra serie di punti sulla retta PQ, che deve necessariamente corrispondere ad una modificazione β del composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; il che conferma anche la sua esistenza. Siamo arrivati a questa conclusione, cioè ad ammettere una trasformazione di quest'ultimo composto, non solo per il salto brusco di temperatura (da 496° a 456°), ma anche perchè la massima fermata alla temperatura di 456° ca. si è osservata nei miscugli vicini alla concentrazione del composto.

Tra le concentrazioni 59 % e 86 % Na_2SO_4 si osserva un'altra serie di punti di fermata alla temperatura di 351° ca., con un massimo di durata nella massa fusa 67,16 % Na_2SO_4 e 32,84 % CdSO_4 , percentuali che cor-

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. Ch. 61, 122.

rispondono al composto, tipo vanthoffite, $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$. È inutile di ripetere qui ciò che su questo frequente tipo di composto si è detto nei lavori precedenti, per dimostrare la sua esistenza.

Lungo la LN le soluzioni solide si decompongono con separazione di quest'ultimo composto fino alla trasformazione di Na_2SO_4 .

Da quanto si è detto, si conclude che il diagramma risulta delle seguenti parti:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e CdSO_4 primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- e) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e CdSO_4 solidi;
- g) campo d'equilibrio tra soluz. solide c e il composto $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- h) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- i) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- k) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- l) campo di contemporanea esistenza della modificazione β di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di CdSO_4 ;
- m) campo di contemporanea esistenza dei composti e dei due componenti nelle modificazioni β .

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione dei composti organici di addizione. III. Racemati (canfore e canforossime) (1).* Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

I risultati esposti nella Nota precedente (3) sui tartrati metilici, permettono di farsi un'idea sulla entità della reazione che porta alla formazione di composti racemici, là dove i racemi, come nel caso in questione, sono capaci di esistere alle condizioni ordinarie. Qui mi propongo di riferire su ulteriori ricerche eseguite sulle canfore e sulle loro ossime, il che ci offrirà il modo di porre a confronto due casi essenzialmente diversi, in quanto che, mentre per le canfore non è nota finora l'esistenza di un composto racemico

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

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

(3) Questi Rendiconti, vol. XXII, 2°, pag. 328, 1913.