

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

La sostanza, fusibile a 120° circa, si ricristallizza dall'alcool. Si hanno così ciuffi di aghi bianchi, che fondono a 118-120°. Si disseccano a 100° e si analizzano:

Sostanza gr. 0,2015: CO₂ gr. 0,6171; H₂O gr. 0,0939.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per C ₃₀ H ₂₂ O ₃
C	83,53	83,82
H	5,21	5,11

I risultati dell'analisi concordano dunque con la formula dell'anidride dell'acido β -difetil-acrilico. Infatti la sostanza si discioglie a caldo negli idrati alcalini.

Aggiungendo H₂SO₄ diluito alla soluzione, e estraendo con etere, si può avere l'acido β -difetil-acrilico fusibile a 158-160°. Si ottiene anche questa anidride facendo agire l'anidride acetica e l'acetato sodico, a caldo, per 3 ore, sull'acido β -difetil-acrilico.

Questa anidride, con H₂SO₄ conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso intenso.

Chimica. — *Sulle amalgame di magnesio* (1). Nota di L. CAMBI e di G. SPERONI, presentata dal Socio R. NASINI.

Proseguendo nelle ricerche sulle amalgame dei metalli alcalino-terrosi, delle quali abbiamo già comunicate (2) quelle riguardanti le amalgame di calcio, esponiamo in questa Nota le esperienze da noi compiute sulle amalgame di magnesio.

Applicammo allo studio di queste leghe il metodo stesso descritto nella nostra Nota precedente.

Le amalgame vennero preparate nel modo ben noto, di disciogliere cioè il magnesio in pezzi ben tersi, con superficie di fresco rinnovata, nel mercurio bollente (3). Facemmo avvenire la reazione in tubi di vetro Jena ed in atmosfera di azoto puro.

Il mercurio adoperato era puro, ridistillato; il magnesio era quello del commercio, in lastre. L'analisi ci ha indicato in esso un contenuto di magnesio del 99 per cento; conteneva alluminio e ferro, complessivamente per il 0.36 su cento.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

(2) Questi Rendiconti 1914, II, 599.

(3) Wanklin e Chapmann, Journal Chem. Soc. 19, pag. 144; Kerp, Böttger, Iggena, Zeit. anorg. Chemie, 25 (1900), pag. 33.

Per le miscele ad un contenuto di magnesio superiore ai 20 atomi su cento, per avere una formazione completa dell'amalgama senza incorrere in troppo rilevanti variazioni nei rapporti fra magnesio e mercurio, preferimmo iniziare soltanto la formazione dell'amalgama in tubo aperto e riscaldare poi a 390°-400° in tubo chiuso: tale riscaldamento prolungammo per 36 o 48 ore a seconda dei casi. Tutte le varie miscele poi, indistintamente, prima di sottoporle all'analisi termica, vennero riscaldate per 48 ore circa, a 150°.

Le ricerche che ora comunichiamo si arrestano alla miscela 1 Mg : 1 Hg, perchè già questa offerse notevole difficoltà ad assumere un aspetto uniforme: il magnesio in questi rapporti finisce per reagire assai lentamente, alle temperature alle quali operammo, con l'amalgama formatasi inizialmente. Occorrerebbe agire a pressioni elevate per poter raggiungere la temperatura di fusione completa di queste leghe ad elevato tenore di magnesio. Si presenta dunque un caso analogo a quello osservato nelle amalgame di calcio.

L'analisi termica venne compiuta con gli stessi apparecchi descritti a proposito delle amalgame di calcio. Durante l'analisi stessa, le amalgame vennero mantenute in atmosfera di anidride carbonica secca che anche in questo caso non aveva azione chimica sensibile su di esse, mentre invece le preservava assai bene dall'ossidazione e dall'umidità atmosferica.

Eseguiamo due serie di analisi termiche, l'una con letture dirette, l'altra con un galvanometro registratore: usammo generalmente 30 gr. di lega, e a questa quantità si riferiscono le durate di arresto più oltre riportate. Le temperature di inizio di congelamento vennero determinate, per il tratto da 0 a 20 atomi su cento di magnesio, impiegando 70 grammi di ogni miscela ed agitando opportunamente la lega durante il raffreddamento.

In numerosi casi controllammo, dopo l'analisi termica, la composizione della lega, trattando la massa totale di essa con acido solforico diluito e dosando il magnesio in un'aliquota della soluzione ottenuta: nella tabella che segue riportiamo questi dati analitici che dimostrano come durante l'analisi termica le varie amalgame subissero variazioni pressochè trascurabili di composizione.

Notiamo, infine, che il raffreddamento nelle nostre misure venne seguito fino alla temperatura del miscuglio frigorifero anidride carbonica solida-acetone.

I dati termici sono riassunti nella tabella e nel diagramma seguenti:

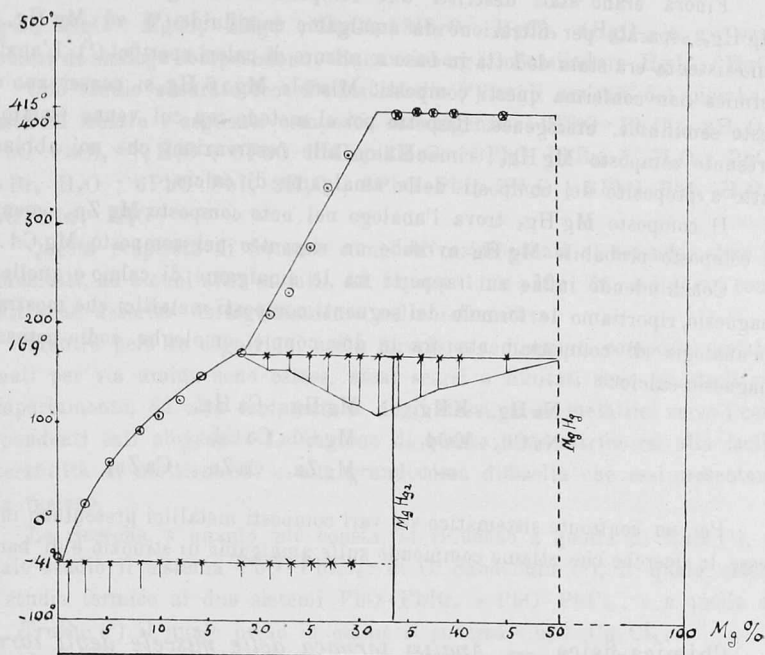
Num.	Mg. % in gr. atomi	Mg. % in gr. preparato	Mg. % in gr. trovato analiticam.	Inizio della cristallizza- zione	Arresto	Durata dell'arresto	Eutettico	Durata dell'eutet- tico	Tempera- tura di ebullizione
1	0	0	0	39°,6	—	—	—	—	—
2	1	0,12	0,12	?	—	—	—41°	120''	—
3	2,5	0,31	0,31	17	—	—	—41	100	—
4	5	0,64	—	55	—	—	—41	100	—
5	8	1,04	1,04	89	—	—	—41	90	—
6	10	1,32	1,34	106	—	—	—41	50	—
7	12	1,62	—	119	—	—	—	—	—
8	14	1,93	1,94	145	—	—	—41	40	—
9	18	2,58	2,48	168	168°	—	—41	50	—
10	21	3,11	2,95	207	168	40''	—41	50	—
11	23	3,48	—	230	168	40	—41	50	—
12	25	3,88	3,64	277	169	80	—41	20	—
13	27	4,27	4,21	335	169	110	—41	20	—
14	29	4,71	4,25	370	169	150	—41	10	—
15	30	4,94	5,08	?	169	150	—41	10	405°
16	32	5,37	5,64	—	169	170	—	—	412
17	34	5,87	5,96	—	169	150	—	—	412
18	36	6,36	6,73	—	169	130	—	—	415
19	38	6,86	—	—	169	100	—	—	415
20	40	7,40	7,56	—	169	80	—	—	415
21	45	9,02	—	—	169	40	—	—	415
22	50	10,81	—	—	169	10	—	—	—

L'analisi termica adunque indica nettamente la presenza del composto $Mg Hg_2$ che fonde, decomponendosi, a 168°. Indica pure la presenza del composto $Mg Hg$, per quanto questa non possa affermarsi in modo assoluto avendo appunto dovuto limitare lo studio del sistema alla lega avente il rapporto 1 Mg: 1 Hg.

Alla concentrazione di 30 atomi di magnesio, su cento, le amalgame raggiungono la temperatura d'ebollizione, a pressione ordinaria, di 415°: oltre questo rapporto, le miscele non fondono completamente alla pressione atmosferica.

I nostri dati differiscono alquanto dalle osservazioni di Kerp, Böttger ed Iggena⁽¹⁾: questi autori dicono che la solubilità del magnesio a 300°.

(¹) Kerp, Böttger e Iggena, loc. cit., pag. 34.



nel mercurio, è di circa una parte su cento, mentre dalle nostre misure risulta che già a 280° il magnesio ha una solubilità del 3,88 su cento. La diversità dei dati deve forse attribuirsi ad un incompleto stabilirsi dell'equilibrio, nelle esperienze di questi autori; d'altra parte non sappiamo come essi operassero in questa determinazione. Concorda invece col nostro dato la solubilità, che gli stessi autori indicano a temperatura ambiente, di 0,313 su cento; noi troviamo che tale soluzione è saturata a 17°.

I sistemi Ca-Hg e Mg-Hg, nei due tratti studiati presentano una certa analogia: le amalgame di magnesio si differenziano però per una maggiore solubilità del magnesio ($Mg Hg_2$), rispetto al calcio ($Ca Hg_2$), nel mercurio. A 109°, ad esempio, l'amalgama saturata di calcio ha una concentrazione di 2,86 % atomi Ca (0,63 % grammi) ⁽¹⁾, contro 10 % atomi Mg (1,34 % grammi), a 106°, dell'amalgama di magnesio.

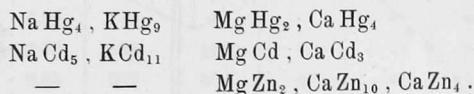
In accordo osserviamo che l'amalgama di calcio, saturata, bolle, a pressione atmosferica, a 377° ed ha la composizione di 13-14 % atomi di calcio, mentre quella di magnesio, pure saturata, bolle a 415° ed ha la composizione di 32-34 % atomi.

⁽¹⁾ Cambi e Speroni, loc. cit., pag. 604.

Finora erano stati descritti due composti fra magnesio e mercurio: $Mg Hg_6$ separato per filtrazione da amalgame semifluide (1), ed $Mg Hg_4$ la cui esistenza era stata dedotta in base a misure di calori specifici (2). L'analisi termica non conferma questi composti. Miscele $Mg:6 Hg$ si conservano del resto semifluide, eterogenee. Rispetto poi al metodo con cui venne isolato il presunto composto $Mg Hg_6$, rimandiamo alle osservazioni che noi abbiamo fatto a proposito dei composti delle amalgame di calcio.

Il composto $Mg Hg_2$ trova l'analogo nel noto composto $Mg Zn_2$, mentre il composto probabile $Mg Hg$ avrebbe un riscontro nel composto $Mg Cd$.

Conchiudendo infine sui rapporti fra le amalgame di calcio e quelle di magnesio, riportiamo le formole dei seguenti composti metallici che mostrano un'analogia di comportamento fra le due coppie omologhe sodio-potassio, magnesio-calcio:



Per un confronto sistematico sui vari composti metallici presentano interesse le ricerche che stiamo compiendo sulle amalgame di stronzio e di bario.

Chimica-fisica. — *Analisi termica delle miscele degli idrati alcalini coi corrispondenti alogenuri.* I. *Composti di potassio* (3).
Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto, da molto tempo, che gli ossidi di alcuni metalli possano combinarsi coi rispettivi sali alogenati, dando luogo alla formazione di composti stabili ben definiti. Molti di questi composti, che vengono chiamati ossialogenuri, sono stati preparati per via umida.

W. Spring e M. Lucion (4) studiarono il comportamento dell'idrato di rame nelle soluzioni dei rispettivi sali alogenati, e riuscirono ad isolare i tre ossialogenuri corrispondenti: $Cu_2 Cl_2 \cdot CuO \cdot 3H_2O$; $Cu_2 Br_2 \cdot CuO \cdot 3H_2O$; $Cu_2 I_2 \cdot CuO \cdot 3H_2O$.

Eguale, per il mercurio, Cox (5) ottenne un ossifluoruro: $Hg Fl_2 \cdot HgO \cdot H_2O$; Millon e Thummel (6) riuscirono a preparare i quattro ossicloruri

(1) Kerp, Böttger e Iggena, loc. cit., pag. 34.

(2) Bachmetjeff e Wsharoff, Jahr. Ber., 1893, pag. 108.

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

(4) Zeitschr. f. anorg. Chem., 2, 195 (1892).

(5) Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 146 (1904).

(6) Ann. Chem. Journ., 29, 319 (1903).