

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

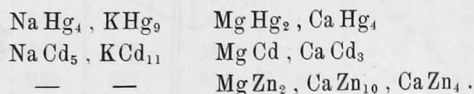
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

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).

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$  ,  $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{HgO}$  , e gli ossibromuri di analoga composizione; Rammelsberg <sup>(1)</sup> l'ossioduro  $\text{HgI}_2 \cdot 3\text{HgO}$ .

Uno studio accurato fece D. Strömbolm <sup>(2)</sup> sugli ossisali del piombo e riuscì ad isolare i seguenti composti ossialogenati:  $6\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ;  $6\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{PbO} \cdot \text{PbBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;  $6\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $9\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $3\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{PbO} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Questa proprietà di formare composti ossialogenati si estende, oltre ai sopracitati, ad alcuni altri metalli, fra i quali il Ca, Mg, Zn, e i di cui composti sono descritti dettagliatamente nella letteratura.

Mentre però le cognizioni sulla formazione di questi composti ossialogenati per via umida sono estese, assai scarsi e limitati sono gli studi sul comportamento, ad alta temperatura, degli stessi ossidi metallici verso i corrispondenti sali alogenati. La ragione di questo deve attribuirsi alla facile alterabilità di molti ossidi e alla grandissima difficoltà che essi presentano alla fusione.

Le ricerche, a quanto mi consta, si riducono a quelle di Ruer <sup>(3)</sup>, il quale studiò il sistema  $\text{PbO} - \text{PbCl}_2$ ; di C. Sandonnini <sup>(4)</sup>, il quale estese lo studio termico ai due sistemi  $\text{PbO} - \text{PbBr}_2$  e  $\text{PbO} - \text{PbFl}_2$ , e a quelle di W. Truthe <sup>(5)</sup> il quale prese in esame il sistema  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Dalle esperienze di questi autori risulta che, mentre per il sistema  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{PbO} - \text{PbFl}_2$  non si nota formazione di alcun composto, per i sistemi fra l'ossido di piombo e i corrispondenti cloruro e bromuro si ha formazione di composti ossialogenati ben definiti.

Data la scarsità delle nostre cognizioni, mi parve interessante di estendere le ricerche in questo campo; e approfittando della facilità alla fusione e stabilità degli idrati alcalini, intrapresi a studiare il comportamento di questi sali nelle miscele dei corrispondenti sali alogenati, per vedere se anche per i metalli alcalini era possibile la formazione di composti ossialogenati.

Vennero perciò anzitutto sperimentati i quattro seguenti sistemi:  $\text{KOH} - \text{KFl}$  ,  $\text{KOH} - \text{KCl}$  ,  $\text{KOH} - \text{KBr}$  ,  $\text{KOH} - \text{KJ}$  , i cui risultati sono esposti nella presente Nota.

Lo studio di questi sistemi viene reso alquanto difficile: in primo luogo, perchè non si riesce a trovare un recipiente il quale sia completamente inattaccabile dagli idrati alcalini: secondariamente, perchè questi ultimi sali ten-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 48, 182; 131, 524.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 38, 429 (1904).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 49, 365 (1906).

<sup>(4)</sup> Rend. R. Accad. Lincei [5], 23, I, 959 (1914).

<sup>(5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 76, 165 (1912).

dono ad assorbire notevoli quantità di umidità e di anidride carbonica dell'aria.

Siccome dalle numerose esperienze di molti autori, fra i quali Scheuner-Kestner <sup>(1)</sup>, Dittmar <sup>(2)</sup>, Le Blanc e Brode <sup>(3)</sup>, Liebenon e Strasser <sup>(4)</sup>, Lorenz e Sacher <sup>(5)</sup>, Le Blanc e Bergmann <sup>(6)</sup>, i quali studiarono l'attaccabilità dei metalli mediante gli idrati alcalini fusi, appare che l'argento, fra tutti i metalli, dopo l'oro, presenta la proprietà di esser attaccato il più leggermente dagli idrati alcalini, specie quando la temperatura non sia troppo alta, e il sale fuso sia fuori del contatto dell'aria, mi servii, come recipiente per la fusione delle diverse miscele, di crogiuoli di argento. Il crogiuolo veniva messo entro un cilindro di ferro posto dentro un fornello elettrico a resistenza di nichel, e ben chiuso superiormente con un coperchio di porcellana, attraverso il quale si faceva arrivare una forte corrente di azoto, in modo da evitare l'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica dell'aria sulla miscela fusa.

Per la misura delle temperature, non potendo usare la pila termoelettrica platino-platino rodio, poichè nella fusione il platino viene fortemente attaccato, dovetti ricorrere ad un termoelemento di argento-nichel. Questo termoelemento venne da me costruito in laboratorio con due fili calibrati, ciascuno dello spessore di 0.5 mm.

Le curve di solidificazione vennero determinate immergendo direttamente la pila nella massa fusa, poichè, ponendo la pila dentro un piccolo cilindro pure di argento, si notavano sulle curve di solidificazione, in modo assai poco netto ed evidente, le variazioni di calore che avvengono nella massa durante il raffreddamento.

Operando in questo modo, si osserva, però, che il filo di nichel si copre di uno strato sottilissimo nero, forse dovuto alla formazione di ossido di nichel, mentre il filo di argento, dopo un uso assai prolungato, viene intaccato leggermente; tuttavia ho osservato che la forza elettromotrice dell'elemento si mantiene sensibilmente la stessa, portando quindi, sui risultati ottenuti, delle alterazioni assai piccole e, praticamente, del tutto trascurabili.

Con questo termoelemento vennero determinate le curve di solidificazione di tutte le miscele, le cui temperature di solidificazione non erano di molto superiori ai 900°; per un piccolo numero di miscele, quali quelle più ricche in fluoruro, dovetti servirmi di un crogiuolo di platino e di una pila

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim. [3], 15, 1250.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem., 24, 76 (1815).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. f. Elektr. Chem., 8, 719 (1902).

<sup>(4)</sup> Zeitschr. f. Elektr. Chem., 3, 333 (1897).

<sup>(5)</sup> Elektrolyse gesmolzener Salze III.

<sup>(6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 42, 4728 (1909).



platino - platino rodio. Data però la povertà di queste miscele in idrato alcalino, l'attacco sia del crogiuolo di platino sia della pila fu quasi nullo.

Le curve di solidificazione eseguite coll'elemento Ag-Ni, vennero ottenute seguendo le variazioni della forza elettromotrice, espressa in millivolts di un galvanometro Siemens ed Halske.

Da questi dati espressi in millivolts, si passa alle temperature corrispondenti esprimendo la forza elettromotrice come funzione della temperatura, prendendo cioè un sistema di assi cartesiani e portandovi in esso come ascisse le temperature e come ordinate le forze elettromotrici espresse in millivolts.

Per la graduazione degli strumenti furono presi i punti di ebollizione dell'acqua (100°), dell'anilina (183°), il punto di fusione dello stagno (232°), dello zinco (419°), dell'antimonio (624°), determinati colla pila Pt-Pt-Rh, e le forze elettromotrici espresse in millivolts corrispondenti a questi punti, eseguiti colla pila Ag-Ni.

I prodotti adoperati provenivano tutti dalla ditta C. Erba di Milano, e alla fusione si mostrarono assai puri.

Venne determinato, prima di iniziare le ricerche sperimentali, il contenuto in acqua e in carbonato dell'idrato potassico.

Le analisi, eseguite sul prodotto preso da un vaso aperto per la prima volta, diedero i seguenti risultati:

KOH contiene:  $\text{KOH} = 89.53 \%$  ;  $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1.47 \%$  ;  $\text{H}_2\text{O} = 9 \%$ .

Per eliminare completamente l'acqua contenuta nell'idrato alcalino, le quantità di esso di ciascuna miscela venivano da sole portate alla fusione e mantenute a questa temperatura per tre, quattro ore, in forte corrente di azoto. Durante questo riscaldamento la temperatura venne sempre tenuta alquanto al disotto di 500°, poichè al disopra di questa temperatura il crogiuolo di argento viene piuttosto fortemente intaccato. Dopo l'eliminazione completa dell'acqua, venivano aggiunte le quantità corrispondenti degli altri sali.

Nel corso delle esperienze vennero usate sempre miscele di una massa costante eguale a trenta grammi.

#### *Sistema KOH - KF1.*

Il punto di fusione di KOH venne da me trovato a 380° e si discosta alquanto da quello dato da Hevesy<sup>(1)</sup> (360°), e maggiormente da quello dato da Neuman e Bergve<sup>(2)</sup> (345°). Il punto di trasformazione, secondo Hevesy (loc. cit.), giace a 248°; dalle mie misure risulta a 260°.

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. physik. Ch., 73, 667 (1910).

(<sup>2</sup>) Zeitschr. f. Elektroch., 20, 271 (1914).

Il fluoruro potassico solidifica a 857°. Questa temperatura è in buon accordo con quella trovata da Plato (1) (859°.9) e da Karandezzen (2) (867°); differisce alquanto da quelle date da Kurnakow e Žemčuzžny (3) (837°), da Puschin e Baskow (4) (885°).

Le temperature di solidificazione di tutte le miscele stanno fra i punti di solidificazione dei due componenti, i quali sono completamente miscibili allo stato solido dando luogo alla formazione di cristalli misti di una sola specie. Conseguentemente al formarsi di soluzioni solide, il punto di trasformazione di KOH, come risulta dalle curve di solidificazione, va gradatamente abbassandosi coll'aumentare, nelle miscele, della concentrazione del fluoruro potassico (vedi tabella 1<sup>a</sup> e fig. 1<sup>a</sup>).

#### Sistema KOH - KCl.

Il cloruro potassico da me adoperato fondeva a 776°. Il suo punto di fusione sta quindi in buon accordo con quello dato da Hüttner e Tammann (5) (778°), da Menge (6) (776°), da Truthe (7) (775°), da Sandonnini (8) (776°); è di alcuni gradi inferiore a quello trovato da Kurnakow e Žemčuzžny (9) (790°) e da Ruff e Plato (10) (790°).

Come appare dal diagramma fig. 2<sup>a</sup>, la curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione di KCl a quello di KOH, presentando un evidente gomito alla temperatura di 430° e alla concentrazione di circa 67 mol. % di idrato potassico. Le miscele da 36 a 67 mol. % di KOH presentano, oltre all'arresto di cristallizzazione primaria, un secondo arresto a 430°; le miscele da 0 a 25, e da 47 a 100 % mol. di KOH presentano un intervallo di cristallizzazione, dovuto alla formazione di cristalli misti.

Questi due sali presentano perciò il 4° tipo di Roozeboom: danno cioè luogo a formazione di cristalli misti di due specie, con lacuna di miscibilità.

Il punto di trasformazione di KOH viene notevolmente abbassato per aggiunta di KCl, tanto che a 82° mol. % di idrato potassico risulta già a circa 120°.

A questa temperatura si nota nelle curve di raffreddamento un forte arresto.

(1) Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 350 (1907).

(2) Zbl. Min. Geol., 728 (1909).

(3) Zeitschr. f. anorg. Chem., 74, 90 (1912).

(4) Zeitschr. f. anorg. Chem., 81, 350 (1913).

(5) Zeitschr. f. anorg. Chem., 43, 224 (1905).

(6) Dissertation, Göttingen 1911.

(7) Zeitschr. f. anorg. Chem., 76, 136 (1912).

(8) Rend. R. Accad. dei Lincei (5), 20, I, 457 (1911).

(9) Zeitschr. f. anorg. Chem., 52, 186 (1907).

(10) Ber. chem. Ges., 36, 2357 (1903).

Questo arresto, il quale assume un massimo di durata a circa 82 mol. % di KOH e si rende nullo rispettivamente a 20 e a 100 mol. % di idrato potassico, è un eutettico che si forma tra il punto di trasformazione di KOH e il limite dei cristalli misti che si formano dalla parte dell'idrato potassico.

Mentre però si potè seguire con ogni sicurezza l'abbassarsi della trasformazione di KOH, e il formarsi dell'arresto eutettico, non fu possibile di cogliere con sicurezza alcun punto della curva di cristallizzazione discendente dal limite delle soluzioni solide di KCl in KOH (vedi tabella 2<sup>a</sup>, fig. 2<sup>a</sup>).

TABELLA I.

Peso % KOH	Peso % KCl	Mol. % KOH	Mol. % KCl	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature fine cristallizzazione	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	857	—	—
10.00	90.00	10.40	89.60	835	790	—
20.00	80.00	20.34	79.66	795	750	—
30.00	70.00	30.63	69.37	750	700	138
40.00	60.00	40.80	59.20	710	660	142
50.00	50.00	51.14	48.86	665	615	155
60.00	40.00	61.14	38.86	625	560	170
70.00	30.00	71.02	28.98	570	505	188
80.00	20.00	80.79	19.21	505	460	200
90.00	10.00	90.39	09.61	450	415	220
95.00	5.00	95.15	4.85	420	395	235
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	265

TABELLA II.

Peso % KOH	Peso % KOH	Mol. % KOH	Mol. % KCl	Temperature inizio cristallizzaz.	Tempera- ture I arresto	Temperature fine cristallizzaz.	Temper. trasforma- zione KOH	Temper. arresto eutettico	Durate in secondi
00.00	100.00	00.00	100.00	776	—	—	—	—	—
10.00	90.00	12.94	87.06	734	—	660	—	—	—
20.00	80.00	24.65	75.35	692	—	560	—	—	—
30.00	70.00	36.06	63.94	645	430	—	—	125	30
40.00	60.00	47.02	52.98	585	432	—	—	125	80
50.00	50.00	57.05	42.95	475	430	410	—	128	120
60.00	40.00	66.87	33.13	430	430	400	—	130	140
70.00	30.00	75.61	24.39	422	—	395	—	128	170
80.00	20.00	84.02	15.98	415	—	390	150	122	100
90.00	10.00	92.48	7.52	402	—	385	215	120	50
95.00	5.00	96.19	3.81	395	—	385	245	110	20
100.00	00.00	—	00.00	380	—	—	265	—	—

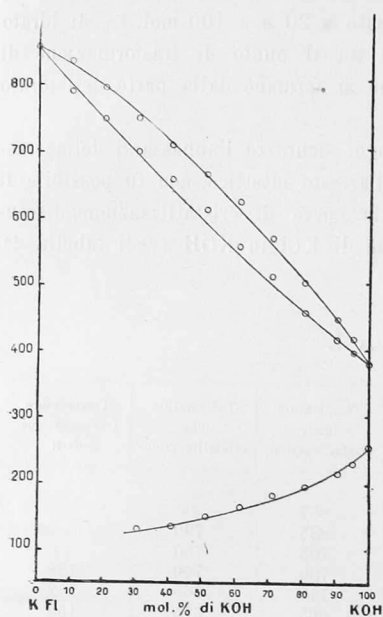


FIG. 1.

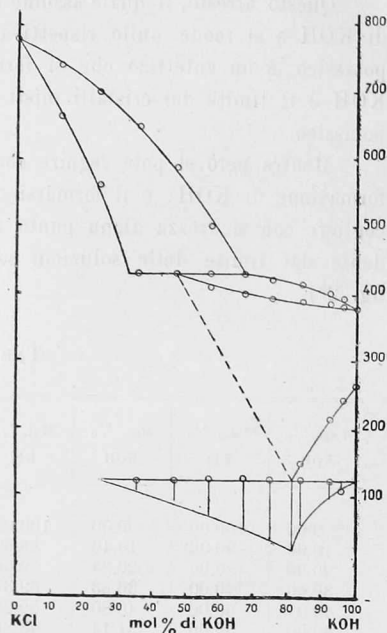


FIG. 2.

*Sistema KOH-KBr.*

Il punto di fusione del bromuro potassico da me usato giaceva a 760°, e concorda perciò con quello di Ruff e Plato (loc. cit.) (750°), di Kurnakow e Žemcžužny (loc. cit.) (757°); è alquanto superiore a quello dato da Hüttner e Tammann (loc. cit.) (740°), da Amadori<sup>(1)</sup> (740°) e da De Cesaris<sup>(2)</sup> (730°).

I dati termici di questo sistema sono raccolti nella tabella 3<sup>a</sup> e graficamente rappresentati nella fig. 3<sup>a</sup>.

Il diagramma di solidificazione mostra che i due componenti, se si eccettua la formazione di cristalli misti in rapporti piuttosto ristretti dalla parte di KOH, sono completamente miscibili allo stato liquido.

L'arresto eutettico giace a 300° e assume un massimo di durata a 75 mol. % di KOH, mentre si annulla rispettivamente a 0 e a 85 circa mol. % di idrato potassico.

<sup>(1)</sup> Rend. R. Accad. Lincei [5], 20, II, 572 (1911).

<sup>(2)</sup> Rend. R. Accad. Lincei [5], 20 (1911).



Dalle curve di raffreddamento appare che il punto di trasformazione di KOH si abbassa dapprima rapidamente, tanto che per la miscela a circa 90° mol. % di KOH giace a 205°; poi, per tutte le altre miscele rimane pressochè costante a questa temperatura.

*Sistema KOH - KJ.*

L'ioduro potassico da me adoperato solidificava a 695°. Questa temperatura concorda pienamente coi punti di fusione dati dalla maggior parte degli autori sopracitati: Ruff e Plato (loc. cit.) (705°), Kurnakow e Zemčuzny (loc. cit.) (693°), Hüttner e Tammann (loc. cit.) (680°).

La curva di cristallizzazione primaria è costituita da due rami, i quali, scendendo dai punti di fusione dei due componenti s'intersecano in un punto eutettico a circa 73 mol. % di KOH e alla temperatura di 250°.

La trasformazione dell'idrato potassico avviene a una temperatura di assai poco superiore a quella dell'arresto eutettico.

Dalle curve di raffreddamento si può tuttavia cogliere con sufficiente sicurezza l'inizio della trasformazione (vedi fig. 4<sup>a</sup>, tav. 4<sup>a</sup>).

Riassumendo, dai risultati termici ottenuti si conclude che l'idrato potassico dà:

col fluoruro, soluzioni solide in ogni rapporto;

col cloruro e col bromuro, soluzioni solide di due specie, con lacuna di miscibilità;

coll'ioduro, formazione di un semplice eutettico.

TABELLA III.

Peso % KOH	Peso % KBr	Mol. % KOH	Mol. % KBr	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	760	—	—	—
2.50	97.50	6.94	93.06	680°	270	20	190
10.00	90.50	19.35	80.65	595	295	30	190
20.00	80.00	34.31	65.69	520	300	50	195
30.00	70.00	47.74	52.26	440	305	80	205
40.00	60.00	58.67	41.33	355	305	90	205
50.00	50.00	67.94	32.06	310	300	120	195
60.00	40.00	76.43	23.57	340	300	100	195
70.00	30.00	83.33	16.67	365-325	280	30	195
80.00	20.00	89.37	10.63	370-350	—	—	205
90.00	10.00	95.24	4.76	375	—	—	230
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	—	265

TABELLA IV.

Peso % KHO	Peso % KJ	Mol. % KOH	Mol. % KJ	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione KOH
0.00	100.00	0.00	100.00	695	—	—	—
2.50	97.50	6.94	93.07	665	245	20	—
10.00	90.00	25.00	75.00	580	250	45	—
20.00	80.00	42.17	57.83	485	255	60	—
30.00	70.00	55.79	44.21	365	255	90	—
40.00	60.00	66.45	33.55	290	250	130	—
50.00	50.00	74.79	25.21	270	245	140	260
60.00	40.00	81.68	18.32	310	245	100	260
70.00	30.00	87.41	12.59	335	245	60	260
80.00	20.00	92.25	7.25	360	245	40	260
90.00	10.00	96.38	3.62	375	245	20	265
100.00	0.00	100.00	0.00	380	—	—	265

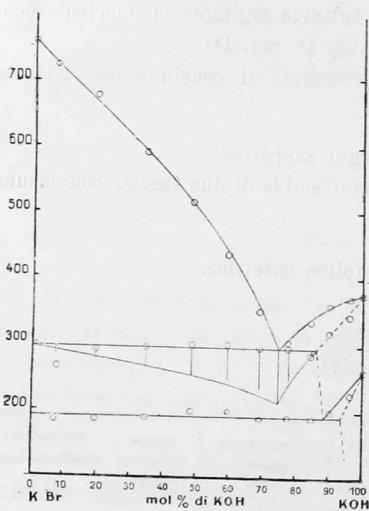


FIG. 3.

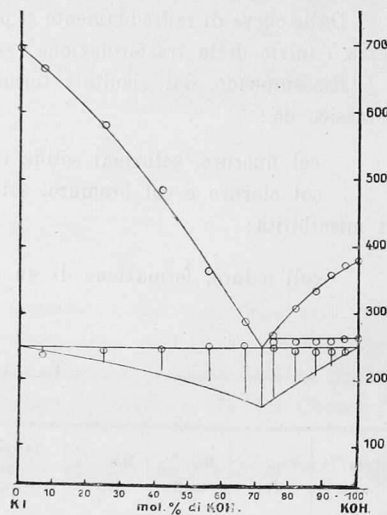


FIG. 4.

Chimica-fisica. — *Sul potere elettromotore delle amalgame di magnesio e ancora sul potere elettromotore delle amalgame di calcio.* Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.