

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Analisi termica delle miscele degli idrati alcalini coi corrispondenti alogenuri*. III: *Composti di litio* ⁽¹⁾. Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In due Note ⁽²⁾ precedenti ho esposto i risultati ottenuti studiando il comportamento termico delle miscele degli idrati di potassio e di sodio coi corrispondenti composti alogenati.

Da questi risultati si deduce che la tendenza a dar composti fra idrati e alogenuri dello stesso metallo aumenta dal potassio al sodio. Dato questo, per completare le mie ricerche mi parve non privo di interesse di estendere lo studio termico ai sistemi formati dai corrispondenti composti di litio, per vedere se, data la minore elettroaffinità del Li^+ rispetto a quella del Na^+ , aumenti la tendenza a dare questi composti ossialogenati.

Vennero studiate perciò le quattro coppie di sali seguenti: Li OH-Li F , Li OH-Li Cl , Li OH-Li Br , Li OH-Li J . Per le esperienze mi servii del dispositivo già usato per i sali potassici e sodici.

Dei sali adoperati, l'idrato ed il fluoruro di litio provenivano dalla ditta Kahlbaum di Berlino; il cloruro, il bromuro e l'ioduro dalla ditta C. Erba di Milano.

Come per l'idrato di potassio e di sodio, venne determinata la quantità di umidità e di carbonato contenuto nell'idrato di litio. L'analisi diede i risultati seguenti:

Li OH contiene: $\text{Li OH} = 98.5 \%$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0.8 \%$, $\text{H}_2\text{O} = 0.7 \%$.

La disidratazione dei sali di litio venne fatta per essiccazione in capsula di platino. Dopo essiccazione però si nota che questi sali, a differenza dei corrispondenti sali di potassio e di sodio, reagiscono debolmente alcalini, a causa di piccole tracce di ossido e di carbonato che in essi si formano durante il riscaldamento all'aria.

Durante le esperienze il peso delle miscele fu tenuto costantemente eguale a venti grammi.

Sistema Li OH-Li F1.

Sul punto di fusione dell'idrato di litio si hanno dati scarsi ed incerti. Secondo Dittmar ⁽³⁾ e De Forcrand ⁽⁴⁾, il punto di fusione di questo sale giace a 445° ; dalle mie esperienze esso risulta a 462° . Alquanto superiore

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

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, XXIV, 1° sem., pag. 738; XXIV, 1° sem., pag. 955.

⁽³⁾ Journ. of Soc. chem. industry, 7, 733 (1888).

⁽⁴⁾ Compt. rend., 142, 1255 (1906).

a quello dato da Carnelley ⁽¹⁾ (801°) giace il punto di fusione del fluoruro di litio, da me trovato a 840°. Come appare dalla figura 1^a, questi due sali sono completamente miscibili allo stato liquido, e danno soluzioni solide, in rapporti assai ristretti.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione del fluoruro di litio sino ad un eutettico alla temperatura di 430°, e risale poi lentamente al punto di fusione dell'idrato di litio. Sulle curve di raffreddamento si nota in modo evidente l'arresto eutettico per tutte le miscele da 5 a 85 mol. % circa di LiOH. Queste percentuali molecolari possono quindi essere assunte come i limiti di miscibilità, allo stato solido, dei due sali, la cui miscela eutettica presenta il massimo di durata a 80 mol. % di LiOH.

TABELLA I.

Mol. % LiOH	Mol. % LiCl	Peso % LiOH	Peso % LiCl	Temperature cristallizzazione primaria	Temperature fine cristallizzazioni	Temperature arresto eutettico	Durata in secondi
0.00	*100.00	0.00	100.00	840	—	—	—
2.50	97.00	2.32	97.68	835	740	—	—
5.00	95.00	4.64	95.36	820	—	420	10
10.00	90.00	9.30	90.70	810	—	420	20
20.00	80.00	18.80	81.20	770	—	420	25
25.00	75.00	23.50	76.50	750	—	425	30
30.00	70.00	28.40	71.60	735	—	425	45
35.00	65.00	33.20	66.80	710	—	430	60
40.00	60.00	38.10	61.90	695	—	430	70
45.00	55.00	43.20	56.80	665	—	430	80
50.00	50.00	47.90	52.10	635	—	430	90
55.00	45.00	53.00	47.00	605	—	430	100
60.00	40.00	58.00	42.00	555	—	430	105
65.00	35.00	63.88	36.12	520	—	430	115
70.00	30.00	68.30	31.70	495	—	430	125
75.00	25.00	73.40	26.60	460	—	430	140
80.00	20.00	78.60	21.20	430	—	430	160
85.00	15.00	83.90	16.10	435	—	430	90
90.00	10.00	89.20	10.80	445	—	430	10
95.00	5.00	94.60	5.40	455	445	—	—
100.00	0.00	100.00	0.00	462	—	—	—

Per alcune miscele, che danno luogo a formazione di cristalli misti, si potè cogliere in modo preciso la fine della cristallizzazione. (Ved. fig. 1 e tab. I).

Sistema LiOH-LiCl.

Il punto di fusione del cloruro di litio, da me trovato, giace a 605°, ed è in buon accordo quindi con quello degli altri sperimentatori [Guntz ⁽²⁾ (600°), Huttner e Tammann ⁽³⁾ (600°), Zemczuzny e Rambach ⁽⁴⁾ (614°)].

⁽¹⁾ Journ. of chem. soc., 33, 281 (1878).

⁽²⁾ Compt. rend., 117, 732 (1893).

⁽³⁾ Rendiconti Accad. Lincei, 22, 1° sem., 631 (1913).

⁽⁴⁾ Zeitschr. anorg. Chem., 65, 403 (1910).

I dati termici di questo sistema sono rappresentati nella fig. 2 e raccolti nella tabella II. La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di solidificazione di LiCl sino ad un eutettico alla temperatura di 290° circa, presentando un gomito evidente per la miscela a 50 mol. % di LiOH; poi risale direttamente al punto di fusione dell'idrato di litio. L'arresto

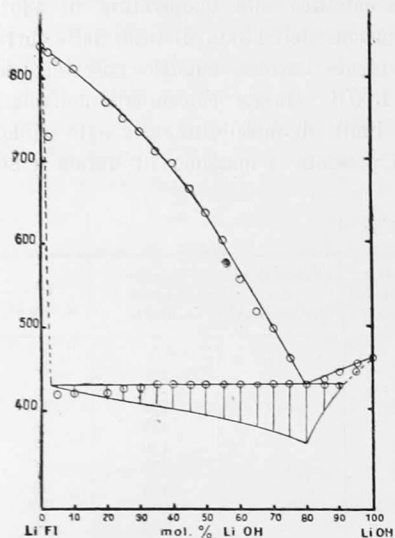


FIG. 1.

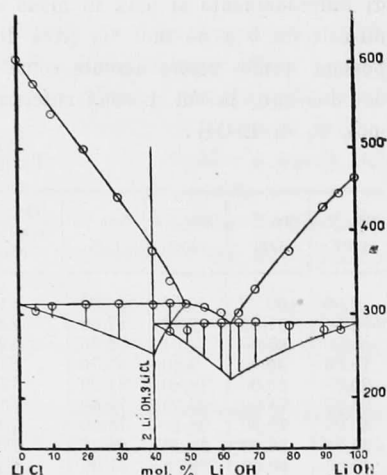


FIG. 2.

eutettico, per tutte le miscele da 45 a 100 mol. % di LiOH, si nota a circa 285°, e assume un massimo di durata per la miscela a 65 circa mol. % di idrato di litio.

TABELLA II.

Mol. % LiOH	Mol. % LiCl	Peso % LiOH	Peso % LiCl	Temperature cristallizzaz. primaria	Temperature 1° arresto	Durate in secondi	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	100.00	0.00	100.00	605	—	—	—	—
5.00	95.00	2.87	97.13	575	305	20	—	—
10.00	90.00	9.40	90.60	540	310	40	—	—
20.00	80.00	12.10	87.90	500	315	60	—	—
30.00	70.00	19.50	80.50	400	315	100	—	—
40.00	60.00	28.20	71.80	380	315	130	—	—
45.00	55.00	31.60	68.40	340	315	60	280	20
50.00	50.00	36.10	63.90	315	315	—	280	40
55.00	45.00	40.80	59.20	308	—	—	290	100
60.00	40.00	45.90	54.10	300	—	—	290	140
65.00	35.00	51.20	48.80	300	—	—	290	120
70.00	30.00	56.80	43.20	330	—	—	290	90
80.00	20.00	69.30	30.70	375	—	—	285	70
90.00	10.00	83.50	16.50	425	—	—	280	50
95.00	5.00	91.40	8.60	445	—	—	280	30
100.00	0.00	100.00	0.00	462	—	—	—	—

Le miscele da 0 a 50 mol. % di LiOH presentano, oltre all'arresto di prima cristallizzazione, un secondo arresto alla temperatura di 315°, il quale assume un massimo per la miscela a 40 mol. % di LiOH. Questo arresto corrisponde alla formazione di un composto decomponibile alla fusione e al quale con ogni probabilità corrisponde la formula $2 \text{LiOH} \cdot 3 \text{LiCl}$.

Il presentarsi, in modo assai pronunciato, dell'arresto eutettico per le miscele a 5 e a 95 mol. % di idrato di litio, fa supporre che non si abbia formazione di soluzioni, nemmeno in rapporti ristretti, fra i due componenti.

Sistema LiOH-Li Br.

Dalle mie esperienze il punto di solidificazione del bromuro di litio giace a 550°, temperatura abbastanza concordante con quella data da Carnelley (547°) (loc. cit.).

Questi due sali presentano un diagramma di stato, simile a quello dato dai due sali del sistema precedente. I due rami della curva di cristallizzazione primaria, discendendo dai punti di fusione dei due componenti, s'intersecano in un punto eutettico alla temperatura di 275° e alla concentrazione di 45 mol. % di LiOH.

TABELLA III.

Mol. % LiOH	Mol. % LiBr	Peso % LiOH	Peso % LiBr	Temperature cristallizz. primaria	Temperature 1° arresto	Durate in secondi	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	100.00	0.00	100.00	550	—	—	—	—
5.00	95.00	1.43	90.57	520	—	—	250	10
10.00	90.00	3.00	97.00	485	—	—	255	30
20.00	80.00	6.50	93.50	440	—	—	275	50
25.00	75.00	8.41	91.59	500	—	—	275	60
30.00	70.00	10.70	89.30	380	—	—	275	80
40.00	60.00	16.50	83.50	320	—	—	275	120
45.00	55.00	18.40	81.60	275	—	—	275	150
50.00	50.00	22.00	78.00	285	—	—	270	120
55.00	45.00	25.20	74.80	295	—	—	275	100
60.00	40.00	29.30	70.70	300	—	—	265	80
65.00	35.00	33.90	66.10	310	—	—	270	50
70.00	30.00	39.20	60.80	330	310	60	265	20
75.00	25.00	45.30	54.70	355	310	125	—	—
80.00	20.00	52.50	47.50	380	310	100	—	—
90.00	10.00	71.80	28.20	425	305	50	—	—
95.00	5.00	83.90	16.10	440	305	20	—	—
100.00	0.00	100.00	0.00	462	—	—	—	—

Le miscele da 0 a 70 mol. % di LiOH presentano tutte l'arresto eutettico, il quale scompare per le miscele da 75 a 100 mol. % di idrato di litio. Per le miscele comprese fra queste ultime percentuali si nota invece un forte arresto alla temperatura di 310°, arresto che assume un massimo di durata a 75 mol. % di LiOH, e che corrisponde alla formazione di un composto decomponibile. A questo composto — come si può dedurre dall'arresto mas-

simo che si presenta a 310° per la miscela a 75 mol. % di Li OH, e dalla scomparsa dell'arresto eutettico per la miscela della medesima concentrazione — spetta assai verosimilmente la formula 3 Li OH · Li Br.

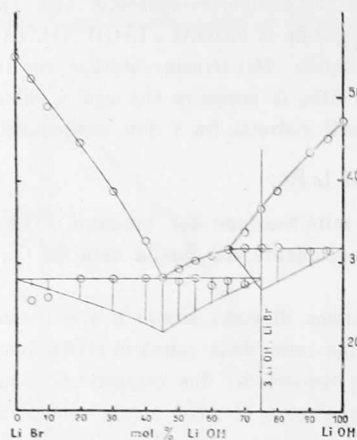


FIG. 3.

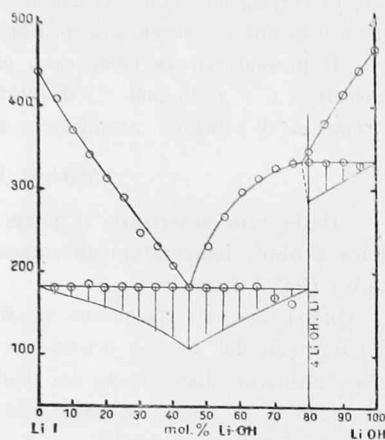


FIG. 4.

TABELLA IV.

Mol. % LiOH	Mol. % LiJ	Peso % LiOH	Peso % LiJ	Temperature cristallizzaz. primaria	Temperature 1° arresto	Durate in secondi	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi
0.00	100.00	0.00	100.00	440	—	—	—	—
5.00	95.00	0.93	99.07	405	—	—	180	30
10.00	90.00	1.90	98.10	368	—	—	180	40
15.00	85.00	3.70	96.30	340	—	—	185	60
20.00	80.00	4.40	95.60	312	—	—	180	70
25.00	75.00	5.60	94.40	290	—	—	180	90
30.00	70.00	7.10	92.90	245	—	—	180	110
35.00	65.00	8.70	91.30	230	—	—	180	130
40.00	60.00	10.60	89.40	205	—	—	180	150
45.00	55.00	12.80	77.20	180	—	—	180	180
50.00	50.00	15.20	74.80	230	—	—	182	140
55.00	45.00	17.90	82.10	265	—	—	182	120
60.00	40.00	21.10	78.90	295	—	—	182	100
65.00	35.00	24.90	75.10	310	—	—	180	60
70.00	30.00	29.40	70.60	325	—	—	165	40
75.00	25.00	34.90	65.10	328	—	—	160	20
80.00	20.00	41.70	58.30	340	330	120	—	—
85.00	15.00	50.30	49.70	375	330	90	—	—
90.00	10.00	61.70	38.30	410	330	60	—	—
95.00	5.00	77.20	22.80	440	325	30	—	—
100.00	0.00	100.00	0.00	462	—	—	—	—

Sistema Li OH — Li J.

L'ioduro di litio fondeva a 440°. Questa temperatura di fusione è alquanto più bassa di quella data da Carnelley (loc. cit.) (446°) e da San-

donnini ⁽¹⁾ (450°). Questo abbassamento del punto di fusione dell'ioduro di litio rispetto ai punti di solidificazione dei sopracitati autori è dovuto probabilmente al fatto che lo ioduro da me usato venne disidratato per essiccazione in capsula di platino; ora, durante questa operazione lo ioduro perde piccole quantità di iodio, trasformandosi in ossido, il quale abbassa il punto di fusione dello ioduro di litio puro.

Questi due sali danno luogo alla formazione di un composto decomponibile alla fusione.

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione dell'idrato di litio sino a un punto eutettico a 45 mol. % di LiOH, presentando un fortissimo gomito per la miscela a 75 mol. % di idrato di litio; dal punto eutettico essa risale regolarmente al punto di fusione dell'ioduro corrispondente.

L'arresto eutettico giace alla temperatura di circa 180°, e assume un massimo di durata a 45 mol. % di LiOH.

L'arresto che si presenta, per le miscele di concentrazione superiore a 75 mol. % di idrato di litio, alla temperatura di 310° circa, è dovuto certamente alla formazione di un composto non stabile alla fusione.

La mancanza dell'arresto eutettico per la miscela a 80 mol. % di LiOH è un buon indizio per concludere che essa corrisponde alla formazione del composto, al quale spetterebbe quindi la formula $4 \text{LiOH} \cdot \text{LiJ}$.

Il netto e ancor forte arresto eutettico per le miscele a 5 e a 95 mol. % di idrato di litio fanno lecito di supporre che non si abbia formazione di soluzioni solide, o, se pure, in limiti assai ristretti.

Concludendo, si ha che l'idrato di litio dà:

col fluoruro formazione di un semplice eutettico e soluzioni solide di due specie in limiti assai ristretti;

col cloruro, col bromuro e collo ioduro formazione di tre composti, la cui esistenza, a quanto mi consta, era finora sconosciuta, e ai quali spettano, con ogni probabilità, rispettivamente le formole: $2 \text{LiOH} \cdot 3 \text{LiCl}$, $3 \text{LiOH} \cdot \text{LiBr}$, $4 \text{LiOH} \cdot \text{LiJ}$.

CONCLUSIONI.

Come appare chiaramente dai risultati termici ottenuti, la tendenza a dare composti fra gl'idrati alcalini e i sali alogenati dello stesso metallo va aumentando gradatamente passando dal potassio al sodio e al litio, ossia col diminuire dell'elettroaffinità del catione.

Questo è d'accordo con la teoria di Abegg e Bodländer ⁽²⁾ sull'elettroaffinità e sulla formazione di complessi, secondo la quale la tendenza a dare

⁽¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5], 22, sem. II, 520 (1913).

⁽²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem., 20, 453 (1899).

composti molecolari con cationi complessi è tanto maggiore quanto più forte è l'elettroaffinità dell'anione e quanto più debole l'elettroaffinità del catione, cosicchè quest'ultimo presenta una grande capacità a rafforzarsi coll'unione di molecole neutre.

Nel caso dell'idrato di litio infatti, a differenza dell'idrato sodico, e maggiormente dell'idrato potassico, abbiamo un sale il quale è assai adatto alla probabile formazione di questi cationi complessi, presentando vicino all'anione monovalente OH, che per i metalli alcalini sappiamo essere un anione piuttosto forte, il debole catione Li.

Passando dall'idrato di litio agli idrati di sodio e di potassio, ossia aumentando l'elettroaffinità del catione, la tendenza a dare cationi complessi con molecole neutre va diminuendo, tanto che, mentre per il sodio si ottiene un solo composto con lo ioduro corrispondente, per il potassio non si ha formazione alcuna di composti.

In base a queste considerazioni è ora facile di prevedere che questa capacità a dare composti coi sali alogenati corrispondenti andrà sempre più diminuendo col passare agli omologhi del potassio, cioè al rubidio e al cesio, l'elettroaffinità dei quali è superiore a quella del potassio.

Questo comportamento dei sali di litio, a differenza dei corrispondenti sali degli altri metalli alcalini, è inoltre in accordo col fatto che il litio, come sappiamo, essendo il primo termine del primo gruppo del primo piccolo periodo, si discosta alquanto, nel modo di comportarsi, dagli altri metalli del suo gruppo, e presenta una grande analogia col primo termine del secondo gruppo del secondo piccolo periodo, il magnesio, del quale sono già noti alcuni cloruri basici.

Per ciò che si riferisce invece alla miscibilità allo stato solido, essa va aumentando dal litio al potassio e cioè in senso inverso alla tendenza a dare complessi. Essa va poi, come era prevedibile, diminuendo dai fluoruri agli ioduri ed è forte solo nei primi. Ciò sta in accordo col fatto ben noto che in vari solfati e silicati minerali l'atomo di Fl è spesso sostituito parzialmente col gruppo OH (es: apatite topazio).

Nel seguente quadro riassuntivo sono riportati i risultati delle coppie studiate in questa e nelle due Note precedenti. In esso, con V si indica la formazione di semplice eutettico; con X X, cristalli misti con lacuna; con X - X, cristalli misti in ogni rapporto.

		Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
Idrati	Li	X X	2LiOH · 3LiCl	3LiOH · LiBr	4LiOH · LiJ
	Na	X X	X X	V	2NaOH · 3NaJ
	K	X - X	X X	V	V