

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

In tutto il giorno 1 settembre e in alcune ore degli altri giorni non si poterono far misure causa il tempo che non permise di uscire all'aperto o perchè il sole era coperto di nubi.

Raccogliendo in una tabella le osservazioni, come ho fatto precedentemente, abbiamo:

Ora	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Effetto fotoelettrico	0,09	0,23	0,32	0,45	0,53	0,54	0,50	0,39	0,32	0,25	0,12	0,05
Numero di osservazioni	2	3	4	4	4	2	2	2	3	2	3	3

E rappresentando questi numeri nel modo già usato si ottiene la spezzata tratteggiata (vedi diagramma).

Anche qui troviamo che il massimo d'intensità si ha verso il mezzogiorno e forse un poco prima; la curva dell'andamento dell'intensità non è più tanto simmetrica rispetto al mezzogiorno. Il rapporto fra le intensità alla stessa ora nelle due località non è costante per tutte le ore del giorno, varia da un valore più grande, da 3 a 4, per le ore prime ed ultime del giorno, ad uno più piccolo, circa 2, per le intensità più forti, cioè verso il mezzogiorno.

Altre misure eseguite in Conegliano durante giorni coperti o semicoperti, hanno dato dei risultati variabilissimi da volta a volta sull'assorbimento esercitato dalle nubi: in media potrei concludere che quando il cielo è nuvoloso, ma la posizione del disco solare si rileva ancora dietro le nubi, va perduto circa il 50-45% dell'intensità della luce diretta; quando è completamente grigio coperto, tanto che non si riesce neppure più a distinguere la posizione del sole, allora si perde fino al 75-80% dell'intensità dell'effetto fotoelettrico.

Chimica-fisica. — Sulla formazione di cristalli misti fra cloruro e ioduro mercurici (1). Nota di M. PADOA e C. TIBALDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel corso di esperienze fatte da uno di noi con G. Bruni per istudiare la produzione di soluzioni solide per sublimazione (2), si presentarono riguardo a quelle formate da cloruro e ioduro di mercurio, alcuni fatti che non potevano facilmente spiegarsi a mezzo delle nozioni che si possedevano fino allora

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, 1902, I, 565.

sulle proprietà di queste speciali miscele isomorfe. Per tal ragione abbiamo voluto intraprendere lo studio di esse, per vedere fino a qual punto giungesse la solubilità allo stato solido delle due sostanze in parola, e per osservare gli eventuali fenomeni di trasformazione dei cristalli misti.

Quali debbano essere in simili casi i metodi sperimentali da adottare e l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti, lo insegnano assai bene i lavori teorici del Roozeboom⁽¹⁾ e quelli sperimentali di numerosi suoi scolari⁽²⁾.

L'isomorfismo cristallografico fra HgCl_2 e HgI_2 è assai spiccato, come si può rilevare dalle seguenti misure:

HgCl_2 :	rombico; a:b:c=0,6693:1:0,9356	p:p=111°,40 (Mitscherlich)
HgI_2 (giallo):	" ; a:b:c=0,6494:1: ?	p:p=114°,30 "

ed è accompagnato dalla formazione di cristalli misti, e non già di composti intermedi, ciò che fu già osservato dal Selmi⁽³⁾. È ben noto che il ioduro mercurico può esistere in due forme, l'una rossa, stabile a bassa temperatura, e l'altra gialla, stabile al disopra di circa 130°; la modificazione gialla è quella isomorfa col cloruro mercurico, mentre l'altra non vi si assomiglia affatto. Ora, i quesiti che ci siamo proposti, sono i seguenti: 1° vedere se la solubilità allo stato solido sia o no limitata, e cioè se esistano una o due serie di cristalli; 2° esaminare se il cloruro mercurico possa cristallizzare col ioduro nella forma rossa, e, nel caso affermativo, entro quali limiti; 3° studiare i fenomeni di trasformazione inerenti alle diverse modificazioni cristalline.

Per risolvere il primo quesito basta determinare la curva di congelamento delle due sostanze; le misure dei punti di congelamento delle diverse miscele furono eseguite impiegando sostanze purissime, che venivano per l'uso man mano sublimato. Adoperammo un termometro di Beckmann diviso in decimi di grado, immerso in 25 a 40 grammi di miscela contenuti in una larga provetta di vetro, senza tubulatura laterale (per evitare gli errori dovuti alla sublimazione di forti quantità di sostanza); la fusione e il congelamento della massa venivano ottenuti mantenendo la provetta immersa in una miscela fusa di antracene e fenantrene, la quale poteva senza inconvenienti esser riscaldata fino a 300°. Per quanto a temperature così elevate non sia facile nè agevole fare delle misure di punti di congelamento, pure questi vennero determinati con sufficiente precisione, potendosi quasi sempre ottenere soprafusioni di qualche decimo di grado. I risultati ottenuti sono i seguenti.

(1) Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 385, 413.

(2) Van Eyk, ibidem, XXX, 430; Reinders, ibidem, XXXII, 494, ecc.

(3) Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare. Fascicoli 3° e 4°, pp. 132-33.

Composizione delle miscele Mol. HgCl ₂ in 100 mol. di miscela	Punti di congelamento	Composizione delle miscele Mol. HgCl ₂ in 100 mol. di miscela	Punti di congelamento
0,0	254,0	61,3	172,4
5,9	242,7	63,6	180,3
11,6	230,5	66,6	188,9
21,2	210,1	67,7	194,7
27,5	199,2	69,4	198,8
33,8	185,7	75,4	214,1
39,3	174,1	78,6	222,9
44,3	163,5	82,1	232,9
49,1	153,3	85,7	241,2
52,8	147,8	90,2	252,7
56,0	150,0	92,8	258,9
58,8	161,2	98,2	270,6
		100,00	277,4

Mediante questi dati si traccia la curva di congelamento ACB (fig. 1) portando come ascisse i percenti in molecole dei due componenti e come ordinate i rispettivi punti di congelamento; tale curva è manifestamente formata di due rami che s'incontrano nel punto criodratice C. Il punto di fusione del criodrato (circa 145°) è a ben 109° al disotto di quello del ioduro puro, e a 132° al disotto del punto di fusione del cloruro puro. Dalla natura della curva ottenuta si deduce intanto che ha luogo la formazione di una serie discontinua di cristalli misti; inoltre, se ancora ve ne fosse bisogno, si esclude l'esistenza, in questo campo di temperature, di clorioduri di mercurio, poichè nel caso che questi esistessero, si aggiungerebbe, come è noto, per ogni composto un nuovo ramo di curva. Ciò posto, abbiamo voluto vedere con una certa approssimazione fino a quali concentrazioni limiti possono cristallizzare il ioduro col cloruro ed il cloruro col ioduro. Perciò era necessario esaminare i cristalli che si separano inizialmente raffreddando lentamente miscele liquide di varie concentrazioni. La separazione di questi cristalli si faceva impiegando un apparecchio del tipo di quello che già ebbe ad usare il van Eyk (loc. cit.) per analoghe esperienze; una volta separati i cristalli, questi venivano analizzati nel seguente modo (1): circa 1 gr. di sostanza veniva sciolto in una soluzione d'iposolfito sodico al 30 %; poi si precipitava il solfuro di mercurio con solfuro ammonico. Il solfuro mercurico veniva raccolto filtrando alla pompa con un crogiuolo di Gooch e lavato con una soluzione diluita di cloruro ammonico, poi con alcool, indi seccato a 100°. Dalla quantità di solfuro si deduceva facilmente la composizione dei cristalli. Per ogni miscela si facevano in generale due analisi. Gli errori

(1) Mensel, Berichte III, 125.

non superavano mai il 0,3 % di mercurio. Ecco i dati relativi alle esperienze eseguite:

Miscele liquide molecole % di HgCl ₂	Cristalli impiegati nell'analisi	HgS trovato	Molecole % di HgCl ₂ nei cristalli	Valore medio di C _s
C _l	gr.	gr.	C _s	
85,7	1,0182	0,8278	92,0	92,2
"	1,0300	0,8396	92,4	
69,4	1,0042	0,7544	79,2	79,6
"	1,0084	0,7612	80,0	
60,4	1,0500	0,7582	72,3	72,3
"	1,0472	0,7566	72,3	
48,8	1,0706	0,6780	47,6	47,6
24,3	1,0764	0,6066	22,7	
"	1,3308	0,7454	21,5	22,1

La penultima esperienza è meno attendibile delle altre perchè fatta con una miscela molto vicina alla composizione del criodrato.

Rappresentiamo ora graficamente questi risultati segnando sulle orizzontali passanti pei punti che rappresentano i punti di congelamento di determinate miscele liquide, la composizione dei cristalli che rispettivamente da tali miscele si separano. Otteniamo così dei punti che uniti fra loro e coi punti di fusione dei componenti puri, ci danno due tratti di curve AD e BE (fig. 1). Tutti i punti di tali curve hanno la proprietà già detta; dalla miscela liquida che corrisponde al punto criodratico C si separa il criodrato costituito da due specie di cristalli misti di cui le composizioni sono rappresentate dai punti D ed E; l'intervallo DE va circa dal 50 al 70 % di cloruro mercurico. Facciamo osservare che nelle separazioni di cristalli uniti una certa quantità di *acqua madre* rimane aderente ai cristalli stessi: per la qual cosa si comprende come le due curve debbano in realtà essere un po' più scostate l'una dall'altra, e l'intervallo DE un po' più ampio di quello che risulti dalle esperienze. È notevole poi che il tratto AD è assai più vicino ad AC di quello che sia BE rispetto a BC; e però, calcolando i coefficienti di ripartizione (cioè i rapporti dei due componenti nelle miscele liquide e nei rispettivi cristalli separati), si troverebbe pei cristalli nella forma del ioduro un coefficiente sensibilmente maggiore di quello relativo ai cristalli nella forma del cloruro.

Con ciò essendo terminata questa parte dello studio, siamo passati all'esame dei fenomeni di trasformazione allo stato solido. E che tali fenomeni avvenissero realmente, era subito reso manifesto dal fatto che tutte le masse cristalline gialle, ottenute facendo solidificare le miscele liquide, passavano, a temperatura ordinaria, in breve tempo al color rosso; e ciò anche se il loro contenuto in ioduro mercurico era minimo: così arrossavano persino miscele contenenti soltanto 1,8 mol. di ioduro in 100 parti. Questo strano fatto si

poteva interpretare in diversi modi: 1° Ammettendo che il cloruro mercurico non dia cristalli misti col ioduro nella forma rossa: in tal caso l'arrossamento sarebbe dovuto ad una

semplice *scomposizione* dei cristalli misti gialli, instabili a bassa temperatura; 2° pensando, al contrario, che il cloruro possa cristallizzare in tutti i rapporti con la forma rossa del ioduro. Ma ciò è reso assai improbabile dal fatto che il bromuro mercurico cristallizza soltanto limitatamente con la forma rossa del ioduro (1); 3° infine era ammissibile che l'arrossamento si dovesse in parte ad una trasformazione in veri cristalli misti rossi, e in parte ad una scomposizione di quelli gialli. Per vedere ciò che avviene realmente, abbiamo esaminato le temperature di trasformazioni delle miscele rosse nelle gialle; intanto, da un'esperienza sommaria si vede che qualsiasi miscela rossa passa al giallo a temperatura inferiore a quella di trasformazione del ioduro puro. Se ora il cloruro abbassa il punto di trasformazione del ioduro rosso, ciò significa che vi è solubile allo stato solido. Per esaminare con precisione i punti di trasformazione delle diverse miscele impieghiamo due metodi (2).

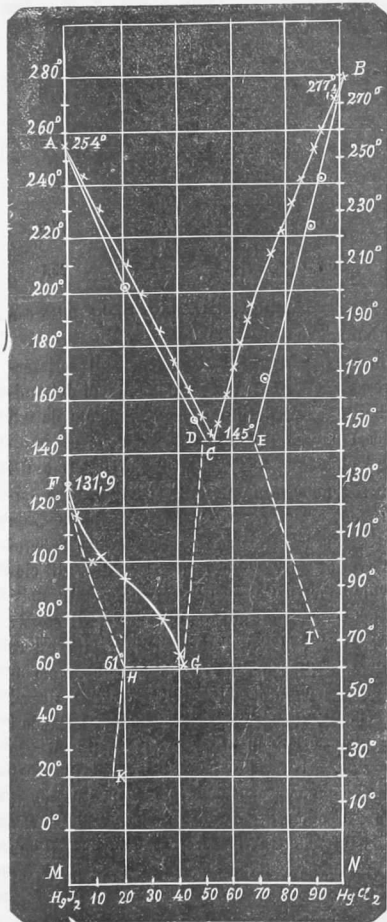


FIG. 1.

(1) Reinders, l. c.

(2) Il metodo dilatometrico non sarebbe adatto per queste sostanze, come ebbe già a vedere Reinders (l. c.) studiando il caso del bromuro e ioduro mercurici.

Metodo termico. — Consiste nel riscaldare la sostanza contenuta in un tubo e che circonda il bulbo d'un termometro, col vapore di un liquido che bolle a temperatura superiore al punto di trasformazione (1); affinché il riscaldamento non sia troppo rapido, il vapore non va in contatto immediato col tubo contenente la sostanza, ma con un secondo tubo che circonda l'altro. All'atto della trasformazione, la sostanza assorbe calore e però il termometro rimane qualche tempo stazionario. Notando la temperatura ad intervalli di tempo uguali e portando in un diagramma come ascisse i tempi e come ordinate le temperature, si ottengono delle curve che hanno un flesso al punto di trasformazione. Tale esperienza eseguita con ioduro mercurico puro (I) e con una miscela contenente 3.5 mol. (II) per cento di cloruro mercurico riscaldati con vapore di xilolo (p. cb. 141°) diede i seguenti risultati:

I		II	
Temperatura letta di 30'' in 30''	Aumento della temp. per ogni 30''	Temperatura letta di 30'' in 30''	Aumento della temp. per ogni 30''
119,4		102,4	
122,1	2,7	105,3	2,9
124,4	2,3	107,8	2,5
126,3	1,9	110,1	2,3
127,9	1,6	112,1	2,0
129,2	1,3	113,8	1,7
130,2	1,0	115,4	1,6
130,9	0,7	116,8	1,4
131,4	0,5	118,2	1,4
131,7	0,3	119,8	1,6
131,9	0,2	121,5	1,7
131,9	0,0	123,3	1,8
131,9	0,0		
131,9	0,0		
131,9	0,0		
132,0	0,1		
132,1	0,1		
132,35	0,25		
132,65	0,3		
133,0	0,35		
133,4	0,4		

I punti di trasformazione sono dunque pel ioduro puro 139°,9, e per la miscela circa 117°. Le curve relative sono rappresentate dalla fig. 2. Come si vede, nel caso della miscela il flesso è assai meno sensibile che pel ioduro puro: ciò proviene dal fatto che non si tratta qui di una vera trasformazione isotermica, ma le miscele si trasformano lungo tutto un intervallo di temperatura. Questo fatto è così pronunciato nelle miscele a maggior conte-

(1) Bellati e Romanese, Atti Ist. Veneto [5] 6, 1051.

nuto di sublimato, che non è più possibile per esse determinare con questo metodo i punti di trasformazione.

Metodo ottico. — Consiste semplicemente nell'osservare i cambiamenti di colore che avvengono nelle diverse miscele e diverse temperature. Noi ope-

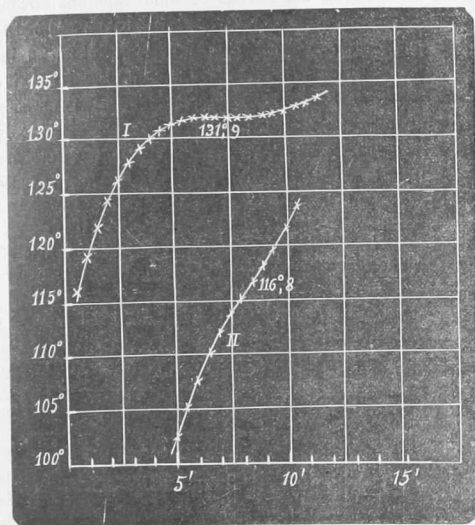


FIG. 2.

rammo così: una serie di tubi contenenti miscele di varie composizioni ottenute fondendo insieme i componenti, poi polverizzando la massa ed attendendo che fosse del tutto arrossata, veniva immersa nell'acqua di un termostato. La temperatura, a partire da quella più bassa alla quale avvenivano delle trasformazioni, veniva mantenuta costante per 24 ore, dopo di che veniva fatta salire di uno o due gradi, per poi mantenerla di nuovo costante, e così via. Ogni volta si teneva conto delle miscele che si potevano ritenere *completamente trasformate*. I dati che seguono si riferiscono dunque alle temperature, alle quali le trasformazioni si potevano considerare terminate:

Composizione delle miscele mol. HgCl ₂ %	Temperature di trasformazione
8,3	100°
21,5	94
34,7	78
40,4	65
42,7	61

Abbiamo poi verificato che l'ultima miscela è quella che, con la minima quantità di cloruro, dà il massimo abbassamento del punto di trasformazione; tale miscela segna manifestamente il limite massimo di solubilità allo stato solido del cloruro mercurico nel ioduro rosso. I punti di trasformazione trovati possono servire a tracciare nel solido modo la curva di trasformazione FG (fig. 1), la quale ci dà le temperature cui delle diverse miscele gialle, fino al 42,7 % di sublimato, si cominciano a separare cristalli misti rossi. La curva punteggiata FH, di cui non abbiamo sperimentalmente determinato nessun punto, rappresenta con le convenzioni già dette, la composizione di quei cristalli rossi. Per completare l'interpretazione del sistema rimangono ancora poche considerazioni giustificate dalle considerazioni teoriche del Roozeboom e dai casi simili precedentemente studiati per via sperimentale.

La DG rappresenta la *curva di raffreddamento* dei cristalli del criodrato nella forma del ioduro; EI è la curva di raffreddamento dei cristalli misti nella forma del cloruro. Il fatto già accennato che a bassa temperatura anche le miscele con oltre 42,7 mol. % di sublimato arrossano, rende verosimile la supposizione che i cristalli misti nella forma del cloruro, stabili a temperatura elevata, subiscano a bassa temperatura una *decomposizione* in cristalli rossi, ricchi in ioduro, ed in cristalli di cloruro puro. Perciò abbiamo disegnato la curva EI avvicinandosi rapidamente all'asse BN.

Finalmente HK è la curva di raffreddamento dei cristalli rossi. Dopo ciò è facile comprendere la natura delle varie miscele nei vari campi delimitate dalle curve descritte.

Chiarito in tal modo il comportamento delle miscele di cloruro e ioduro di mercurio, vogliamo riportare i dati relativi a due esperienze fatte con queste sostanze per ottenere cristalli misti per sublimazione (vedi memoria citata):

I Miscela primitiva:	gr. 5,9962 HgI ₂	Cristalli analizzati	gr. 0,9766
	" 3,0236 HgCl ₂	HgS ottenuto	" 0,6832
II Miscela primitiva:	gr. 3,4324 HgI ₂	Cristalli analizzati	gr. 9,8152
	" 7,0100 HgCl ₂	HgS ottenuto	" 0,5815

HgI₂ in 100 parti in peso

	nella miscela primitiva	nei cristalli sublimati	$\alpha = \frac{C_1}{C_0}$
	C ₀	C ₁	
I	66,36	45,61	0,68
II	32,87	41,61	1,26

Come si vede i valori del coefficiente di ripartizione α non concordano affatto; ciò è spiegabile pensando che le due sostanze danno due serie distinte di cristalli misti, e che il comportamento di questi alla sublimazione non può essere così semplice come nel caso che si abbia una sola serie di cristalli misti.

Cogliamo qui l'occasione per far notare come da misure di Mitscherlich e di Nordenskiöld risulti un notevole isomorfismo cristallografico fra cloruro, bromuro, ioduro di mercurio e l'ossido dello stesso elemento. Noi stiamo studiando questo caso, sia nei riguardi della eventuale formazione di cristalli misti, sia per verificare l'esistenza ed i campi di stabilità dei numerosi composti intermedi (ossicloruri ecc.) che vennero preparati da diversi sperimentatori.

Geologia. — *Il Flysch del Montenegro sud-orientale*. Nota I del dott. ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Seguendo quei concetti fisico-geografici che hanno indotto l'Hassert (1) a distinguere nel Montenegro tre forme principali di paesaggio in relazione ai terreni carsici, ai terreni della zona scistosa e a quelli della pianura e margini costieri, mi limito in questa Nota ad un accenno geologico su taluni di quei complessi scistosi i quali, in mezzo al prevalente e straordinario sviluppo assunto dalla formazione calcareo-mesozoica del tipo dinarico, imprimono un cambiamento notevole nella fisiografia di alcune parti del così detto paese dei Kući, a sud-est del Montenegro. In seguito spero di poter pubblicare per intero il risultato delle mie ricerche e osservazioni geologiche sulla regione montenegrina adiacente all'Albania settentrionale e compresa all'incirca fra la Cijevna (*Albanese: Zem*), la Morača e il gruppo montuoso del Kom, regione in modo particolare presa da me in esame nell'estate dell'anno scorso.

Non so quali frutti può aver dato la buona volontà con la quale, incoraggiato dai consigli del mio maestro prof. Carlo De Stefani, accettai di far parte della missione scientifica italiana diretta dall'egregio prof. Antonio Baldacci e di intraprendere ricerche geologiche nel Montenegro, ma dalle osservazioni compiute e dalle raccolte, abbastanza ricche, riportate, oso sperare che anche i miei modesti lavori potranno apportare nuove contribuzioni alla geologia montenegrina, che ha già dato argomento a pregiate pubblicazioni per parte specialmente del Tietze, Baldacci, Hassert, Cvijić e Vinassa de' Regny.

Le formazioni scistose del paese dei Kući nel versante della Morača sono intramezzate alla Creta e al Trias e presentano tutte una corrispondenza notevole nel carattere litologico.

Se per recarci nei distretti montuosi e più orientali del principato scegliamo da Podgorica la via per Medun e Orahovo o la mulattiera molto più

(1) Hassert K., *Montenegro auf Grund eigener Reisen und Beobachtungen*, Verhandl. der Gesellsch. für Erdk. zu Berlin, Heft. 2, 1894. — *Beiträge zur physischen Geographie von Montenegro*. Petermann's Mittheilungen, Ergänzungs, Heft 115, Gotha 1895.