

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Solfati anidri* (1). Nota I di G. CALCAGNI e G. MANCINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Da molti anni numerosi studi sono stati fatti sopra i solfati idrati doppi e tripli che i solfati dei metalli alcalini (Na, K, Rb, Cs, NH₄) sono capaci di formare specialmente con quelli di Ca e Mg. Tutti i noti lavori in questo campo di van't Hoff e dei suoi collaboratori miravano solo allo studio della formazione geologica dei sali che si trovano nelle miniere di Stassfurt.

Però, tranne i lavori di Mallet (2), il quale preparò solfati doppi di tipo M₂SO₄ · 2M'SO₄ e M₂'SO₄ · M''SO₄ con scopo esclusivamente cristallografico, manca uno studio sistematico dei solfati anidri. Noi l'abbiamo voluto intraprendere non limitandolo solo a quello dei solfati doppi e tripli che possono dare i metalli alcalini con gli alcalini terrosi, ma estendendolo anche agli altri metalli bivalenti (Pb, Fe, Cu, Mn ecc.), adoperando come metodo di ricerca principalmente l'analisi termica e non trascurando, per quanto è possibile, le variazioni delle altre proprietà fisiche: peso specifico, volume specifico, proprietà ottiche, cristallografiche, ecc.

In questo primo lavoro abbiamo descritta la curva di fusione dei miscugli di solfato di sodio e di solfato di calcio.

I solfati contenenti calcio che si trovano in natura sono: la Glauberite Na₂SO₄ · CaSO₄, la Singenite K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O, la Polialite 2CaSO₄ · K₂SO₄ · MgSO₄ · 2H₂O, e la Krugite 4CaSO₄ · K₂SO₄ · MgSO₄ · 2H₂O. Di questi solfati conosciamo bene la formazione primaria e secondaria, il giacimento, le temperature di trasformazione e la paragenesi, perchè sono stati studiati profondamente da van't Hoff nella seconda parte del suo *Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*.

Ma artificialmente sono stati ottenuti altri sali contenenti sempre il metallo bivalente Ca. Il (NH₄)₂SO₄, per es., è capace di formare tutte le tre forme possibili di solfato doppio: la singenite d'ammonio, il sale dicalcico e il pentacalcico. J. D'Ans (3) ha ottenuto anche solfati doppi col Rb e Cs; col solfato di Rb ha ottenuto la singenite Rb₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O e il sale dicalcico Rb₂SO₄ · 2CaSO₄, simili anche cristallograficamente con i corrispondenti composti di K e di NH₄; col solfato di Cs ha ottenuto soltanto il sale dicalcico Cs₂SO₄ · 2CaSO₄ identico ai precedenti.

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

(2) Journ. Ch. Soc. 77, 224, 217; 81, 1548.

(3) J. D'Ans, B. d. d. ch. Ges. 40, 1929, 4912; 41, 187.

Da uno studio comparativo di questi sali ⁽¹⁾, ottenuti tutti per cristallizzazione dei miscugli di soluzioni dei singoli solfati risulta che la capacità dei solfati dei metalli alcalini di formare col solfato di Ca uno o più dei tre possibili tipi di sali, dipende dal loro peso atomico; e che col crescere di questo i campi di esistenza dei solfati analoghi si spostano regolarmente verso temperature più basse. Questo spostamento è accompagnato da una diminuzione dei campi di esistenza dei solfati doppi idrati.

La determinazione del diagramma qui descritto offre delle grandissime difficoltà sia pel piccolissimo effetto termico di miscugli nella solidificazione e nelle trasformazioni allo stato solido, sia perchè CaSO_4 si decompone al di sopra di 1000° . Questo fatto costituì non solo un grande inconveniente per la determinazione del suo punto di fusione, ma anche per quella delle temperature iniziali di congelamento di masse fuse che contenevano oltre il 70 % di CaSO_4 . Non siamo riusciti in nessun modo a determinare direttamente il punto di fusione di CaSO_4 per quanto rapidamente lo riscaldassimo, perchè la decomposizione era così rapida e profonda che si otteneva sempre, anche a temperatura molto elevata, una massa pastosa e densa. La temperatura che si deduce estrapolando la curva è circa 1375° ; Le Chatelier ⁽²⁾ dà 1350° .

Il solfato sodico fonde a 887° , temperatura che coincide quasi con quella data da Nacken ⁽³⁾ e da A. S. Giusberg ⁽⁴⁾ 883° ; Le Chatelier dà 875° . A 234° subisce una trasformazione enantiotropica con grandissimo svolgimento di calore. Questo punto di trasformazione ricomparisce solamente nei primi due miscugli vicini al solfato sodico puro, nei successivi non si nota più.

Il solfato di calcio purissimo era di Kahlbaum e quello di sodio di Merk; entrambi furono anzitutto sottoposti all'analisi.

Prima dell'uso furono riscaldati accuratamente per renderli anidri. La quantità di ogni miscuglio era di 20-25 grammi. Essi venivano fusi in un forno Heraeus a resistenza di platino, intimamente mescolati e poi lasciati raffreddare. La misura delle temperature si faceva di 15 in 15 secondi con un pirometro Siemens ed Halske ed una pinza termoelettrica Platino/Platinorodio. Di ogni miscuglio fu fatta anche la curva di riscaldamento.

I dati sperimentali sono riuniti nella seguente tabella e nel rispettivo diagramma.

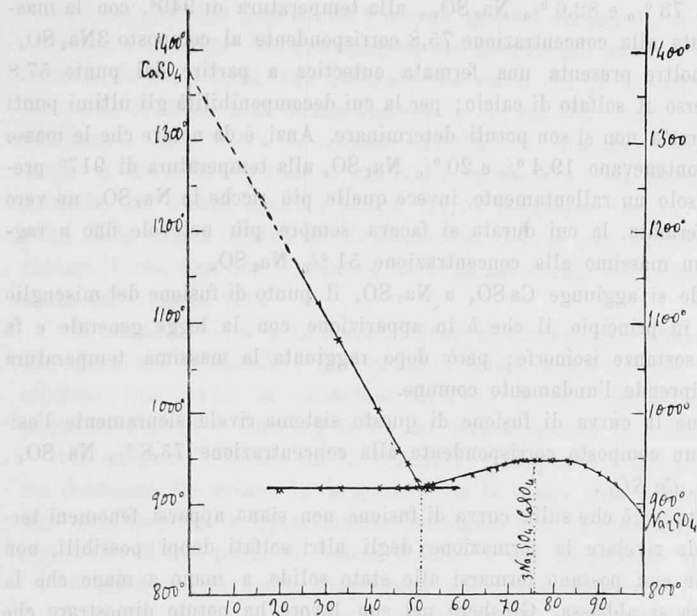
⁽¹⁾ J. D'Ans, Z. f. Anorg. Ch. 62, 129.

⁽²⁾ Ann. des Mines, serie 9, T. 11, pag. 209 (1897).

⁽³⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 602.

⁽⁴⁾ Z. f. Anorg. Ch. 61, 122.

Na_2SO_4 % in peso	CaSO_4 % in peso	Mol. % di Na_2SO_4	Mol. % di CaSO_4	Temp. iniziale di cristallizzazione	Eutectico
—	100	—	100	1375°	—
19,4	80,6	18,75	81,25	1155	914°
20	80	19,36	80,64	1152	913
28,5	71,5	27,67	72,32	1122	917
33	67	32	68	1080	917
41,6	58,4	40,52	59,48	1005	917
45,7	54,3	44,68	55,32	957	917
47,8	52,2	46,73	53,27	940	917
49,8	50,2	48,77	51,23	925	917
51	49	49,93	50,07	—	917
52	48	50,93	49,07	918	917
53	47	51,93	48,07	920	917
57,8	42,2	56,75	43,25	925	917
61,7	38,3	60,65	39,35	931	—
65,5	34,5	64,5	35,5	938	—
67,5	32,5	66,55	33,45	939	—
69,2	30,8	68,29	31,71	944	—
71	29	70,16	29,84	946	—
72	28	71,12	28,88	947	—
73	27	72,15	27,85	948	—
74	26	73,17	26,83	948	—
75,8	24,2	75	25	949	—
77	23	76,23	23,77	949	—
79	21	77,88	22,12	948	—
80	20	79,30	20,70	949	—
82,6	17,4	81,97	18,03	949	—
83,5	16,5	82,89	17,11	946	—
85,2	14,8	84,66	15,34	944	—
86,9	13,1	86,41	13,59	943	—
90	10	89,61	10,39	935	—
92	8	91,68	8,32	929	—
93,6	6,4	92,85	7,15	923	—
99,2	0,8	99,17	0,83	893	—
100	—	100	—	887	—



L'aspetto delle curve descritte per ogni singolo miscuglio è semplicissimo. Quelle che vanno da 20 % a 57,8 % circa di Na_2SO_4 mostrano un gomito e poi una fermata a 917° ; le altre mostrano solamente un gomito e in tutto il resto corrono regolarmente senza la minima discontinuità.

Questa circostanza rende molto difficile la interpretazione della natura delle complicate reazioni che avvengono tra questi due sali. Ed è tanto più difficile perchè forti accrescimenti nella concentrazione di Na_2SO_4 producono variazioni della temperatura iniziale di congelamento appena sensibili, per stabilire le quali siamo stati costretti a ripetere più volte i miscugli e le determinazioni.

Tra le concentrazioni 0 e 19,4 % Na_2SO_4 non si son potuto ottenere fusioni poichè a temperature troppo elevate si svolgeva abbondantemente SO_3 , il che modificava le concentrazioni.

Le masse fuse sono quasi tutte identiche; nel congelamento non divengono tutte opache come in generale accade, ma quelle più ricche in Na_2SO_4 restano trasparenti come vetri fino alla temperatura ordinaria; ciò dimostra che i cristalli sono tutti della stessa natura.

Il diagramma qui descritto a prima vista somiglia molto a quello di Le Chatelier (l. c.), ma in sostanza ne differisce notevolmente. Quello di Le Chatelier ha un massimo nel punto corrispondente al composto $2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

CaSO_4 ; invece quello qui descritto ha una lacuna di miscibilità allo stato liquido tra 73 % e 82,6 % Na_2SO_4 , alla temperatura di 949°, con la massima fermata alla concentrazione 75,8 corrispondente al composto $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$. Inoltre presenta una fermata eutectica a partire dal punto 57,8 Na_2SO_4 verso il solfato di calcio; per la cui decomponibilità gli ultimi punti di questa retta non si son potuti determinare. Anzi è da notare che le masse fuse che contenevano 19,4 % e 20 % Na_2SO_4 alla temperatura di 917° presentavano solo un rallentamento, invece quelle più ricche in Na_2SO_4 un vero punto di fermata, la cui durata si faceva sempre più notevole fino a raggiungere un massimo alla concentrazione 51 % Na_2SO_4 .

Quando si aggiunge CaSO_4 a Na_2SO_4 il punto di fusione del miscuglio si innalza in principio, il che è in apparenza con la legge generale e fa pensare a sostanze isomorfe; però dopo raggiunta la massima temperatura la curva riprende l'andamento comune.

Dunque la curva di fusione di questo sistema rivela sicuramente l'esistenza di un composto corrispondente alla concentrazione 75,8 % Na_2SO_4 , $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

Il fatto però che sulla curva di fusione non siano apparsi fenomeni termici tali da rivelare la formazione degli altri solfati doppi possibili, non esclude che essi possano formarsi allo stato solido a mano a mano che la temperatura si abbassa. Ginsberg nel suo lavoro ha potuto dimostrare che allo stato solido vi è formazione della vantoffite $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ e dell'astracante anidra $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, non ostante che sulla curva di fusione non apparisse alcuna discontinuità. Ma egli aveva osservato sulle curve di congelamento fenomeni, che noi non abbiamo potuto notare nel nostro sistema sia per le condizioni sperimentali, sia forse per la loro esiguità.

Ma abbiamo osservati fatti che potrebbero far supporre come le condizioni nelle quali si svolge l'analisi termica potrebbero essere anche quelle di formazione dei solfati doppi non apparsi. Se si misurano le durate delle fermate eutectiche risulta che esse hanno un massimo alla concentrazione 51 % Na_2SO_4 e uno dei minimi poco al di là della concentrazione 19,4 % Na_2SO_4 ; e se si considera che i punti di cristallizzazione iniziale delle masse fuse estreme sono a 1150°-1155°, mentre dovrebbero essere a circa 1200°, si conclude che probabilmente sulla curva di fusione apparirebbe un gomito alla concentrazione 83 % CaSO_4 corrispondente al solfato doppio pentacalcico, il quale è stato ottenuto già per altra via. Ma ciò sicuramente non si può affermare, non essendosi potuto andare oltre la concentrazione accennata per la decomponibilità di CaSO_4 .

Inoltre la massa fusa 51 % Na_2SO_4 (minimo sulla curva di fusione), che corrisponde alla composizione della glauberite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, ha una curva di raffreddamento completamente identica a quella di questo solfato doppio ottenuto artificialmente secondo le norme di van't Hoff (l. c.) ed ha peso specifico 2,748, mentre di essa Groth dà 2,77.

Oltre a ciò è anche notevole quanto segue: Di tutte le masse fuse esaminate noi abbiamo determinati i volumi specifici adoperando il picnometro e il bromuro d'etilene. Nei pesi specifici così determinati abbiamo avute piccole oscillazioni nella terza cifra decimale. La curva che ne è risultata presenta un punto di flesso alla concentrazione 51 % Na_2SO_4 , fatto notevole, che confermato dalle altre su esposte osservazioni, dimostra come allo stato solido vi debba essere stata formazione di glauberite. Non abbiamo descritta la curva dei volumi specifici poichè non è completa: da un lato è interrotta dalla lacuna liquida, le cui masse fuse davano pesi specifici discordantissimi, il che conferma l'esistenza della lacuna stessa; dall'altro dalla mancanza delle masse fuse.

Il composto di cui si ha prova evidente di formazione è $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, che finora non si includeva tra i possibili solfati doppi del Ca, nè era stato ottenuto. Uno simile, la vanthofite $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ che esiste in natura, ottennero Nacken e Ginsberg (l. c.) nel diagramma da loro descritto.

Il composto ottenuto da L. Chatelier corrisponde a $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; ma dobbiamo far notare in proposito che la massa fusa corrispondente ad esso accuratamente e ripetutamente esaminata non ha dimostrata alcuna irregolarità; il suo punto di fusione è 939° e ben coincidente con la curva.

Concludendo in questo diagramma si è potuto osservare:

che si forma un composto corrispondente alla vanthofite, il quale non ha un punto di fusione suo proprio, ma si trova in una lacuna liquida;

che la lacuna liquida è il primo esempio della sua specie, per quanto io sappia, che finora si sia presentata;

che infine si sono osservati fenomeni per i quali si potrebbe arguire che facilmente possono essersi formati altri due solfati doppi nelle condizioni sperimentali nostre: la glauberite e il sale pentacalcico.

E. M.
