

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

complicazioni, e contengono 10, 30, 40, 50, 60, 65, 80, 86, 90, 92, 95, 97 e 98 % di Pb. Nelle sezioni dal 10 fino al 90 % di Pb le leghe col 2 % di Ag contengono Ag<sub>3</sub>Sn primario che si presenta in forma di cristalli grandi allungati, facilmente riconoscibili, mentre le leghe coll'1 % di Ag non ne contengono più.

La posizione del punto di trasformazione è stata dedotta per interpolazione grafica, e quella dell'eutettico ternario è stata ricavata dall'esame microscopico delle leghe in quelle vicinanze.

*Chimica. — Sali doppi fra il fluoruro di piombo e gli altri sali alogenati dello stesso metallo*<sup>(1)</sup>. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le miscele di fluoruro e di cloruro di uno stesso elemento vennero già parzialmente sperimentate coll'aiuto dell'analisi termica da O. Ruff e W. Plato<sup>(2)</sup> per sali di elementi alcalini ed alcalino-terrosi; in seguito poi vennero rifatte e completate da W. Plato<sup>(3)</sup> per i sali di sodio<sup>(4)</sup> e potassio e per i sali di stronzio, bario, calcio, e condussero ad accertare l'esistenza di semplici eutettici per gli elementi alcalini, e di sali doppi del tipo  $MCl_2 \cdot MFl_2$  per gli alcalino-terrosi.

Parve interessante di completare la serie delle miscele di fluoruro cogli altri sali alogenici usando i sali di piombo, che presentano il vantaggio di un basso punto di fusione ed anche perchè nei trattati si trovano descritti il sale doppio  $PbFl_2 \cdot PbCl_2$ , già preparato da Berzelius, e il sale doppio  $PbFl_2 \cdot PbBr_2$  preparato per altra via da M. H. Fonze-Diacon<sup>(5)</sup>, ai quali fu attribuita la formula  $PbFlCl$  e rispettivamente  $PbFlBr$ .

Miscele di cloruro, bromuro, ioduro di piombo vennero già sperimentate da K. Mönkemeyer<sup>(6)</sup>, parve quindi anche interessante completare una serie dei diversi sali alogenati per la conoscenza dei possibili casi di isomorfismo, casi che, come è noto, non sono un fatto generale.

Le miscele vennero fuse in crogiuolo di platino posto in un largo cilindro di ferro chiuso al fondo, e l'intercapedine venne riempita di pura

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, II, 1903, pag. 2357.

<sup>(3)</sup> W. Plato, Zeitsch. f. phys. Chemie, 58, 1907, pag. 350.

<sup>(4)</sup> Vedi anche A. Wolters, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 55.

<sup>(5)</sup> M. H. Fonze-Diacon, Bull. de la Soc. Chim. 3-17, 1897, pag. 346.

<sup>(6)</sup> K. Mönkemeyer, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXII, Beilage Band, pag. 1.

sabbia silicea per evitare un troppo rapido raffreddamento. Il cilindro di ferro venne superiormente chiuso da un coperchio di ottone con tre fori attraverso i quali potevano passare il termoelemento (Pt-PtRh), un agitatore e un tubo adducente un gas inerte nella cui atmosfera avveniva la fusione; il cilindro di ferro veniva posto concentricamente ad un altro di terra rivestito di amianto. Venne sempre impiegato un volume costante di cinque centimetri cubici di miscela. La pila era posta in seno alla massa senza tubicino protettore per renderla più sensibile alle variazioni di temperatura, data la massa poco conduttrice del calore dei sali. Come gas inerte venne usato l'azoto.

Tanto il fluoruro che il cloruro e il bromuro fondono in contatto dell'aria senza sensibile decomposizione, ma il joduro si decompone considerevolmente.

I sali impiegati provenivano dalla casa Kahlbaum. Per le sostanze pure i singoli punti di fusione, dalle curve di raffreddamento, risultarono i seguenti:

Pb Fl <sub>2</sub>	824°
Pb Cl <sub>2</sub>	495°
Pb Br <sub>2</sub>	366°
Pb I <sub>2</sub>	400°

Il punto di fusione del fluoruro non era noto, ma si sapeva solamente che il fluoruro di piombo era fusibile senza decomposizione; dalla curva di raffreddamento fino a 300° non risulta alcun punto di trasformazione.

Il punto di fusione del cloruro è in accordo con quello già dato da Carnelley (1) e da K. Mönkemeyer (loc. cit.), così quello del bromuro con quello già dato da quest'ultimo e da Ramsay ed Eumorfopoulos (2).

Il punto di fusione dello joduro è in grave disaccordo con quello dato da Mönkemeyer (358°) e si avvicina maggiormente a quello dato da Carnelley (loc. cit.) (383°) e da Ramsay ed Eumorfopoulos (373°).

All'analisi lo joduro adoperato si dimostrò assai puro; e già il suo più alto punto di fusione è prova della sua purezza.

Nelle tabelle seguenti sono riportate le temperatura di solidificazione delle miscele binarie dei vari sali; le durate delle temperature eutettiche si riferiscono sempre a trenta grammi di miscela. Le miscele segnate con asterisco vennero fuse in forno elettrico a resistenza.

*Il sistema Pb Cl<sub>2</sub> — Pb Fl<sub>2</sub>.*

Dal punto di solidificazione del cloruro puro la curva delle temperature di cristallizzazione primaria si abbassa fino alla temperatura di 454° in un punto eutettico alla concentrazione di circa 10 mol. % di Pb Fl<sub>2</sub>, da questo

(1) Carnelley, Journal Chem. Soc. 33, 1878, pag. 273.

(2) Ramsay e Eumorfopoulos, Phil. Mag. 41, 1896, pag. 360.

punto per concentrazioni superiori di fluoruro la curva di cristallizzazione primaria sale ad un massimo a 601° che corrisponde a 50 mol. % di fluoruro. A concentrazioni più forti di fluoruro la curva ridiscende fino ad un nuovo punto eutettico alla temperatura di 554° e alla concentrazione di 75 mol. % di  $\text{PbFl}_2$  per salire lentamente fino a 570° e a 80 mol. %; a questo punto si ha un visibilissimo gomito, e finalmente la curva di cristallizzazione primaria sale rapidamente al punto di solidificazione del fluoruro puro (fig. 1, tabella I).

TABELLA I.

Molecole % di $\text{PbFl}_2$	Temperatura di cristalliz. primaria	1° arresto	Durate per 30 gr. in secondi	2° arresto	Durato per 30 gr. in secondi	3° arresto	Durate per 30 gr. in secondi
0	495	—	—	—	—	—	—
2,5	484	—	—	—	—	—	—
5	477	453	30	—	—	—	—
7,5	465	454	60	—	—	—	—
10	eut.	454	70	—	—	—	—
20	525	454	60	—	—	—	—
30	570	452	45	—	—	—	—
40	591	451	25	—	—	—	—
45	597	425	10	—	—	—	—
50	601	—	—	—	—	—	—
55	597	—	—	—	—	—	—
60	592	—	—	553	8	—	—
70	566	—	—	554	40	—	—
75	eut.	—	—	554	80	—	—
77,5	568	—	—	556	60	—	—
80	570	—	—	554	20	570	210
85	630	—	—	—	—	570	150
90*	694	—	—	—	—	567	120
95*	758	—	—	—	—	566	50
100*	824	—	—	—	—	—	—

Si accerta così l'esistenza di un composto fusibile senza decomposizione e corrispondente al sale doppio  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbFl}_2$ . È da notarsi che nella parte del diagramma  $\text{PbCl}_2 - \text{PbCl}_2 \cdot \text{PbFl}_2$  la temperatura di cristallizzazione eutettica si abbassa notevolmente verso la concentrazione che spetta al sale doppio forse in causa della esiguità della miscela eutettica insieme alla cattiva conduttività del calore delle miscele, ma dalle durate di cristallizzazione si può dedurre che questi arresti non sono che arresti eutettici.

Casi analoghi per miscele di sali, più che per leghe metalliche, sono noti: così per esempio nel sistema  $\text{PbCl}_2 - \text{PbO}$  (1), e nel sistema  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  (2). Già per miscele a 45 mol. % di fluoruro l'eutettico si nota nella curva di raffreddamento con un debole rallentamento, d'altra parte a 2,5 mol. % di  $\text{PbFl}_2$  non è più visibile, quindi, per estrapolazione

(1) Ruer, Zeitsch. f. anorg. Chemie, 49, pag. 365.

(2) H. Muller, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 1.

dalle curve di durata di arresto, si può dedurre che queste si riducono a zero a 48 e rispettivamente a 3 mol. % di fluoruro, concentrazioni che possono essere assunte come limite di miscibilità allo stato solido dei due componenti.

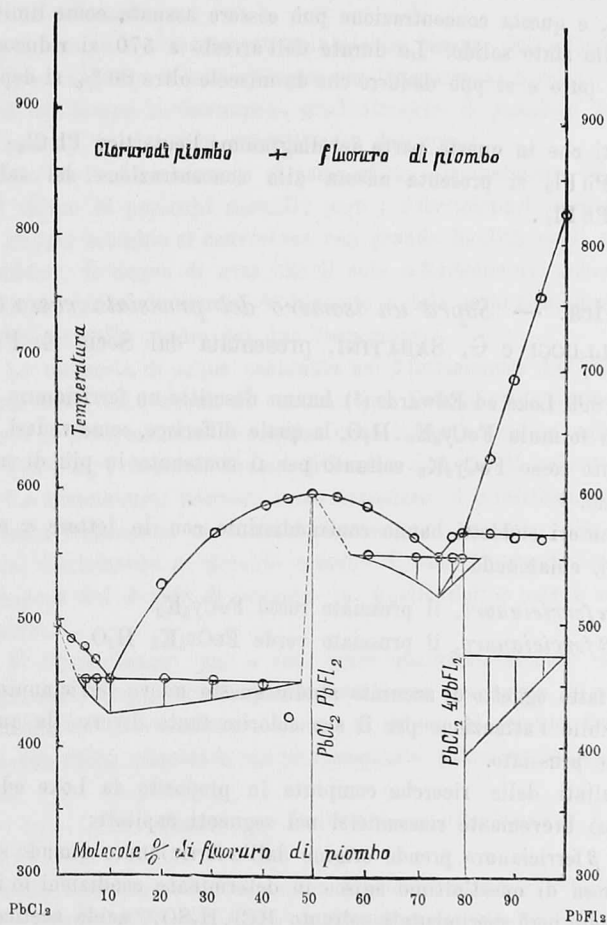


FIG. 1.

Nella parte del diagramma  $PbCl \cdot PbF_2 - PbF_2$  tutte le curve di raffreddamento delle miscele da 80 mol. % di fluoruro in poi danno un arresto a 570° la cui durata va da questa concentrazione al fluoruro puro; si accerta così l'esistenza di un composto decomponibile per fusione, la cui temperatura di formazione coincide che spetterebbe ad esso composto, corrispondente al sale doppio  $PbCl_2 \cdot 4PbF_2$ . Nella figura 1 i segmenti perpendi-

colari all'orizzontale  $a a'$  sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 570°.

La miscela fusa a 75 mol. % di fluoruro deposita eutettico puro a 554°; questo a 60 mol. % ha brevissima durata e scompare a 55, per estrapolazione dalla curva di durate eutettiche, queste si riducono a zero a 56.5 mol. % di fluoruro, e questa concentrazione può essere assunta come limite di miscibilità allo stato solido. Le durate dell'arresto a 570 si riducono a zero al fluoruro puro e si può dedurre che da miscele oltre 80 % si depositi fluoruro puro.

Si noti che in questa parte del diagramma l'eutettico  $Pb Cl_2 \cdot Pb Fl_2$  —  $Pb Cl_2 \cdot 4 Pb Fl_2$  si presenta ancora alla concentrazione del sale doppio  $Pb Cl_2 \cdot 4 Pb Fl_2$ .

Chimica. — *Sopra un isomero del prussiato rosso* (1). Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1899 Loke ed Edwards (2) hanno descritto un ferricianuro potassico verde della formula  $FeCy_6K_3 \cdot H_2O$ , la quale differisce, come vedesi, da quella del prussiato rosso  $FeCy_6K_3$  soltanto per il contenuto in più di una molecola d'acqua.

Gli autori suddetti hanno contraddistinto con le lettere  $\alpha$  e  $\beta$  i due ferricianuri, chiamando:

$\alpha$  ferricianuro, il prussiato rosso  $FeCy_6K_3$

$\beta$  ferricianuro, il prussiato verde  $FeCy_6K_3 \cdot H_2O$ ,

ed hanno fatto oggetto di accurato studio questo nuovo ferricianuro, il quale attirava subito l'attenzione per il suo colorito tanto diverso da quello rosso del comune prussiato.

I risultati delle ricerche compiute in proposito da Loke ed Edwards possono così brevemente riassumersi nei seguenti capitoli:

1. Il  $\beta$  ferricianuro prende origine dall' $\alpha$  ferricianuro quando sulla soluzione acquosa di quest'ultimo agisce in determinate condizioni lo ione idrogeno (vennero però sperimentati soltanto  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , acido acetico ed ossalico; nel miglior modo agisce l'acido cloridrico). Non occorre che vi sia tra l'acido aggiunto e l' $\alpha$  ferricianuro alcun rapporto molecolare, avvenendo la trasformazione stessa, in un tempo più o meno lungo, anche con quantità molto limitata di acido, quasi che questo agisse cataliticamente: la velocità di trasformazione è, a parità di concentrazione, proporzionale al grado di ionizzazione dell'acido impiegato.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Americ. Chem. Journ., 21, 193, 413.