

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

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

Il sistema Pb Br₂ — Pb Fl₂.

Questo sistema è analogo al precedente. La miscela eutettica nella parte del diagramma Pb Br₂ — Pb Br₂ · Pb Fl₂ giace a 7,5 mol. % e alla temperatura di 349°; ancor più che nel sistema precedente eutettico va abbassandosi verso la concentrazione del sale doppio Pb Br₂ · Pb Fl₂ (fig. 2, tabella II).

TABELLA II.

Molecole % di Pb Fl ₂	Temperature di cristalliz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto	Durate in secondi	3° arresto	Durate in secondi
0	366	—	27	—	—	—	—
2,5	358	349	50	—	—	—	—
5	?	349	81	—	—	—	—
7,5	eut.	349	63	—	—	—	—
10	422	350	45	—	—	—	—
15	469	349	26	—	—	—	—
20	499	348	26	—	—	—	—
30	533	346	17	—	—	—	—
40	551	329	8	—	—	—	—
45	555	305	—	—	—	—	—
50	561	—	—	—	—	—	—
55	558	—	—	—	—	—	—
60	551	—	—	533	16	—	—
70	543	—	—	533	32	—	—
75	eut.	—	—	533	61	—	—
77,5	570	—	—	540	44	—	—
80	585	—	—	—	—	585	120
85	633	—	—	—	—	584	70
90*	690	—	—	—	—	585	60
95*	756	—	—	—	—	584	60
100*	824	—	—	—	—	—	—

Le miscele a 2,5 e a 45 mol. % di fluoruro hanno durate eutettiche normali e pare assai probabile che queste si riducano a zero ai componenti e che cioè tanto il bromuro quanto il sale doppio Pb Br₂ · Pb Fl₂ cristallizzino puri dalle miscele fuse.

Nella parte del diagramma Pb Br₂ · Pb Fl₂ — Pb Br₂ · 4 Pb Fl₂ la miscela fusa a 75 mol. % di fluoruro deposita eutettico puro, che a 60 ha brevissima durata e scompare a 55 %, per estrapolazione dalla curva delle durate

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

eutetiche, queste si riducono a zero a 56 % di fluoruro analogamente al sistema precedente. Così pure $\text{PbBr}_2 \cdot 4\text{PbFl}_2$ è un composto decomponibile per fusione la cui temperatura di formazione coincide col massimo che ad esso composto spetterebbe a 585° . La curva di raffreddamento della miscela

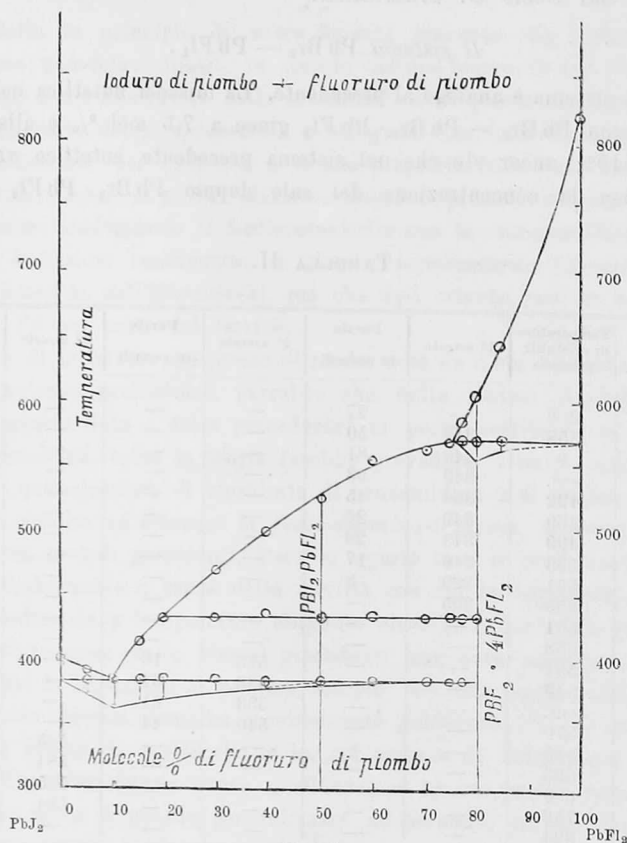


FIG. 2.

della concentrazione di questo composto ha un solo punto di arresto, e contrariamente al caso precedente non si ha più traccia di eutettico.

Nella fig. 2 i segmenti perpendicolari alla orizzontale bb' sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 585° .

Il sistema $\text{PbI}_2 - \text{PbFl}_2$.

Dalle curve di raffreddamento delle miscele dei due componenti risulta un diagramma ben diverso dai due precedenti (tabella III, fig. 3).

TABELLA III.

Molecole % di Fb Fl ₂	Temperatura di cristalliz. primaria	1° arresto	Durate in secondi	2° arresto		3° arresto	Durate in secondi
0	400	—	—	—	—	—	—
5	392	383	29	—	—	—	—
10	eut.	383	50	—	—	—	—
15	413	384	38	—	—	—	—
20	432	383	40	—	—	—	—
30	470	384	27	434	—	—	—
40	498	383	25	434	—	—	—
50	523	383	22	432	—	—	—
60	555	384	15	434	—	—	—
70	564	384	—	432	—	—	—
75	568	384	—	434	—	—	—
77,5	584	384	—	433	—	573	16
80	606	—	—	432	—	573	33
85	644	—	—	—	—	573	16
100	824	—	—	—	—	—	—

La curva di cristallizzazione primaria si abbassa dal punto di solidificazione dello ioduro fino a 10 mol. % di fluoruro in un punto eutettico alla temperatura di 383°. Per concentrazioni maggiori di fluoruro la curva si innalza fino a 432° e a 20 mol. % ove si nota un debole gomito indistinto a 573° e a 76,5 mol. % dove si ha un gomito evidentissimo indistinto rapidamente al punto di solidificazione del fluoruro puro. Le curve di raffreddamento delle miscele da 20 a 77,5 mol. % di fluoruro danno oltre all'arresto di prima cristallizzazione e a quello eutettico, un punto di arresto a 432°. Per concentrazioni superiori di fluoruro l'arresto eutettico scompare; ma ancora a 80 mol. % è visibile il punto a 432°.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 77,5 mol. di fluoruro in poi danno, oltre all'arresto di cristallizzazione primaria, uno fisso a 573°. La durata massima dell'arresto a questa temperatura giace a 80 mol. % e va diminuendo verso il 76,5 da una parte e verso il fluoruro puro dall'altra, e senza dubbio coincide con la concentrazione di un composto non stabile alla fusione, e corrispondente al sale doppio $PbI_2 \cdot 4PbFl_2$.

Le durate di arresto a 432° non possono essere calcolate con esattezza data la loro brevità; ma gli arresti sono più visibili e netti a 40, 50, 60 mol. % di fluoruro, alle altre concentrazioni questo punto si nota nelle curve di raffreddamento con deboli rallentamenti. Da ciò e per analogia coi due sistemi precedenti è lecito supporre che questa temperatura di arresto spetti ad un composto $PbI_2 \cdot PbFl_2$ decomponibile per fusione.

Contro questa affermazione sta il fatto che, data l'esistenza di questo composto, la temperatura di formazione di esso e quella eutettica a 383° si notano a concentrazioni di molto superiori a quelle che loro spetterebbero,

e quindi potrebbe supporre che l'arresto a 432° spettasse a una trasformazione allo stato solido del composto $PbI_2 \cdot 4PbF_2$, ma questa supposizione è resa impossibile dal fatto che questo si nota appena a 80 mol. %, mentre dovrebbe essere massimo e a 85 mol. non si avverte più.

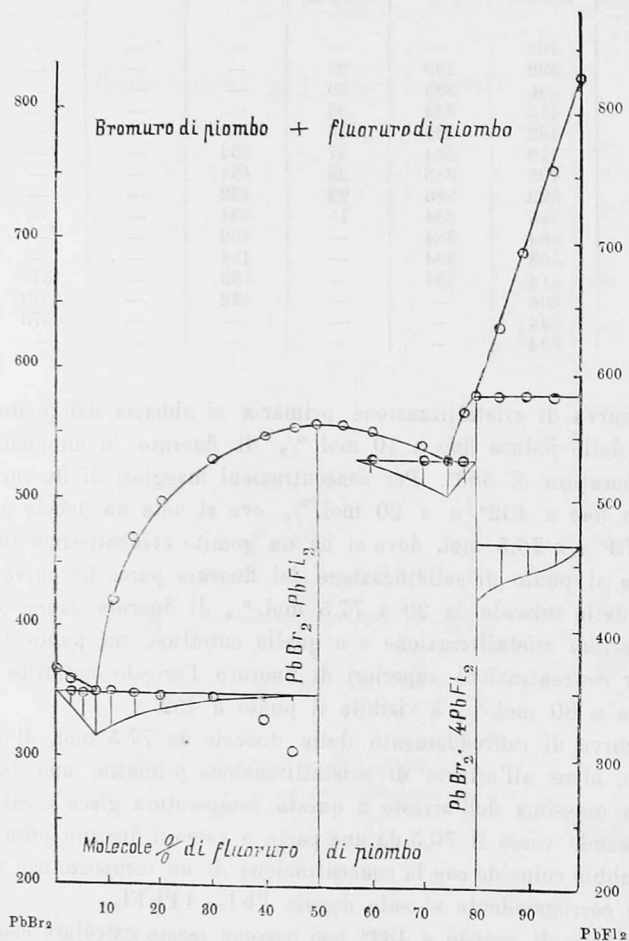


FIG. 3.

Si è notato come anche nel sistema $PbCl_2 - PbF_2$ l'eutettico compaia alla concentrazione del composto $PbCl_2 \cdot 4PbF_2$: questi casi anomali vennero già completamente studiati da Tamman (1), e da Ruer nel suo

(1) Tamman, Zeitsch. f. anorg. Chemie, 45, 1905, pag. 24.
trattato.

Casi analoghi sono dati frequentemente da leghe metalliche; per miscele di sali un altro esempio si ha nel sistema cloruro potassico — cloruro di piombo (1).

CONCLUSIONE.

Ho dunque dimostrato che il fluoruro di piombo dà cogli altri sali alogenati di piombo due tipi di composti $PbFl_2 \cdot PbX_2$ e $4 PbFl_2 \cdot PbX_2$. Pei composti del primo tipo si potrebbe discutere se spetti ad essi la formula doppia o quella semplice $Pb \begin{matrix} Fl \\ < \\ Cl \end{matrix}$, come la attribuì Fonze-Diacon (loc. cit.) ai composti da lui ottenuti per via umida. L'analisi termica non può naturalmente decidere questioni di tal genere. L'esistenza dei composti del secondo tipo fa parere più opportuno scriverli tutti come composti molecolari.

Petrografia. — *Fase hawaiana dell'attività dell'Etna* (2). Nota del dott. G. PONTE, presentata dal Socio STRUEVER.

Dall'ultima eruzione del marzo-aprile 1910 l'Etna si è mostrato in una calma apparente, perchè di tanto in tanto ha dato dal cratere centrale delle manifestazioni abbastanza importanti, dalle quali risulta che se grandi emissioni di lava non si sono più avute, però questa deve trovarsi oggi molto in alto nel camino eruttivo.

In una escursione fatta il giorno 11 maggio 1910 sulla cima estrema del vulcano, fu osservato che delle grandi frane avevano allargato la bocca del cratere centrale rendendone l'orlo tutt'intorno inaccessibile e pericoloso.

Durante l'autunno dello stesso anno il cratere restò in perfetta quiete. Verso la fine del dicembre si notarono delle deboli fumate grigie che annunciavano un nuovo risveglio: difatti, il giorno 27, nelle prime ore del mattino, fu visto da Catania tutto l'orizzonte dell'Etna tinto di una luce rossastra, mentre il cratere centrale vomitava lentamente lava accompagnata da sprazzi di luce vivissima.

Al sorgere del giorno si videro sul lato meridionale del cono centrale due piccole colate che rimasero a far vivo contrasto fra il candore della neve, anche in seguito alle nevigate dei giorni successivi.

Dopo questo primo trabocco di lava il vulcano non si acquietò; delle abbondanti emissioni di vapori biancastri continuarono a tenerne chiomata la cima, finchè la sera del 25 gennaio 1911, verso le ore 21, fu visto da

(1) R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, *Zeitsch. f. anorg. Chemie*, 51, 1906, pag. 7.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Vulcanologia della Università di Catania.