

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

TABELLA II.

	λ (mesi ⁻¹)	λ (secondi ⁻¹)	T
Combinaz. I.	0.00328	1.248×10^{-9}	anni 17, mesi 7
" II.	0.00341	1.298 "	" 16 " 11
Met. min. quadr.	0.00343	1.305 "	" 16 " 10
Determinaz. indiretta (Antonoff)	—	1.33 "	" 16 " 6

Da queste medie ricavate in modi diversi dalle mie determinazioni, credo di poter concludere che il periodo della mezza trasformazione del Radio D, dedotto in modo diretto dal decrescere dell'attività di un minerale (la cotunnite vesuviana) reso attivo da questa sostanza, risulta non molto diverso da 17 anni.

Chimica. — Sulla capacità degli alogenuri sodici di dare soluzioni solide ad alta temperatura. Nota di M. AMADORI, (1) presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (2) ho esposto i risultati di alcune ricerche eseguite con G. Pampanini sulla solubilità tra gli alogenuri potassici ad alta temperatura.

Ho creduto opportuno eseguire ricerche analoghe per i corrispondenti sali sodici per vedere se questi si comportano come i primi o in modo diverso. Però mentre pei sali potassici si erano eseguite ricerche di solubilità anche a bassa temperatura (3), per i sali sodici fu preso in considerazione solo il loro comportamento a temperatura elevata, perchè dalla soluzione acquosa il solo cloruro cristallizza anidro, il bromuro e l'ioduro cristallizzano con 2 H₂O.

Delle tre coppie Na Cl-Na Br, Na Br-NaI, Na Cl-NaI, la prima e la terza erano state studiate da Ruff e Plato (4), che si limitarono ad osservare le temperature di inizio di cristallizzazione, trascurando le variazioni termiche successive e la natura della massa depositantesi.

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

(2) Questi Rendiconti. Vol. XX, 2° sem., pag. 572; 1911.

(3) Questi Rendiconti, pag. 473.

(4) Berichte, 36, 2357; 1903.

Le esperienze furono eseguite con il metodo descritto nella Nota precedente: le miscele dei due sali vennero fuse in crogiuolo di platino in forno elettrico a resistenza di filo di nichel, nella massa fusa era immerso direttamente il termoelemento Pt-Pt-Rd. La quantità di miscuglio usata era di 15 grammi.

I punti di fusione dei tre sali puri risultarono:

Na Cl 808°
 Na Br 748
 Na I 662

1.° — Na Cl-Na Br.

Il punto di solidificazione del bromuro, che dei due sali fonde più basso, viene leggermente abbassato per aggiunta di cloruro. La curva di cristallizzazione è una curva a minimo assai lieve molto simile a quella tracciata da Ruff e Plato; la temperatura più bassa di solidificazione è 744°, di solo 4 gradi inferiore al punto di solidificazione del bromuro.

TABELLA 1^a. — Na Cl-Na Br.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	Na Cl	Na Br	Na Cl	Na Br	
1	0	100	0	100	748°
2	7.5	92.5	11.88	88.12	745
3	15	85	23.36	76.63	744
4	22.5	77.5	33.62	66.38	744
5	30	70	43.22	56.78	745
6	40	60	53.96	46.04	747
7	50	50	63.90	36.10	759
8	60	40	72.54	27.46	768
9	70	30	80.41	19.59	778
10	85	15	91.20	8.80	792
11	100	0	100	0	808

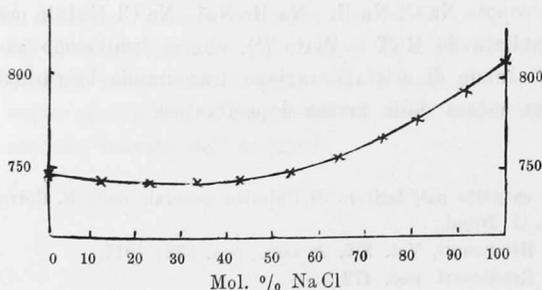


FIG. 1. — Na Cl-Na Br.

Le curve di raffreddamento delle singole miscele mostrano solamente un rallentamento che si può considerare come un arresto durando al più 10-12 gradi; non si può quindi tracciare una seconda curva che indichi il termine della cristallizzazione.

Le curve di raffreddamento e il diagramma di stato mostrano la completa solubilità ad alta temperatura tra cloruro e bromuro sodico.

Il raffreddamento delle miscele di concentrazione intermedia venne seguito fino a 200°, ma non si osservò alcun arresto o rallentamento ulteriore indicante una scomposizione dei cristalli misti a temperature più basse, anche adoperando una massa doppia.

2.° — Na Br-Na I.

Questa coppia ha un comportamento analogo alla precedente: il minimo nelle temperature di cristallizzazione è un po' più accentuato a 645°, 17 gradi più basso del punto di solidificazione dell'ioduro.

TABELLA 2^a. — Na Br-Na I.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione
	Na Br	Na I	Na Br	Na I	
1	0	100	0	100	662°
2	7.5	92.5	10.30	89.70	652
3	15	85	20.00	80.00	648
4	22.5	77.5	29.16	70.84	645
5	30	70	38.66	61.34	647
6	40	60	48.72	51.28	655
7	55	45	63.85	36.15	674
8	70	30	77.02	22.98	696
9	85	15	89.13	10.87	721
10	100	0	100	0	748

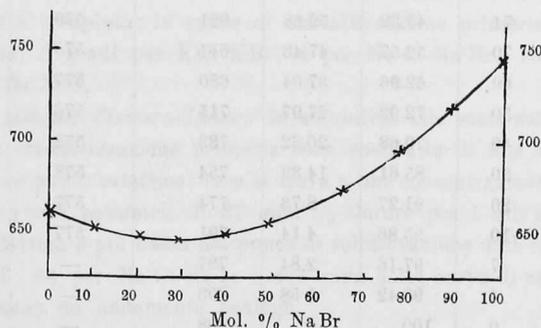


FIG. 2. — Na Br-Na I.

La miscibilità allo stato solido ha luogo in tutti i rapporti anche tra bromuro e ioduro; lungo il raffreddamento non appare alcuna variazione termica in seguito a scomposizione dei cristalli misti.

3.° — Na Cl-Na I.

I due sali hanno un comportamento diverso dalle due coppie precedenti dovuto alla non completa solubilità.

Le miscele da 0 a 26 mol. % Na Cl mostrano solo un largo intervallo di cristallizzazione, durante il quale si depositano soluzioni solide di cloruro in ioduro. Le miscele da 25 a 96 mol. % Na Cl per solidificazione depositano dapprima cristalli misti più o meno ricchi in cloruro, poi, alla temperatura di 578°, depositano una miscela eutettica di cristalli misti limiti. Le miscele con un contenuto in Na Cl superiore a 96 mol. % danno curve di raffreddamento in cui manca l'arresto eutettico; anche queste miscele per solidificazione danno cristalli misti omogenei.

TABELLA 3^a. — Na Cl-Na I.

Numero	% in peso		% molecolare		Temperatura di cristallizzazione	Temperatura d'arresto eutettico	Durata in secondi per 15 gr. di miscela
	Na Cl	Na I	Na Cl	Na I			
1	0	100	0	100	662°	—	—
2	3	97	7.24	92.76	644-618	—	—
3	7	93	15.06	84.94	625-595	—	—
4	10	90	22.07	77.92	612	—	—
5	11.5	88.5	25.00	75.00	603	—	—
6	13	87	27.50	72.50	597	578°	20
7	15	85	30.86	69.14	589	578	80
8	17	83	34.52	65.48	582	578	140
9	20	80	39.08	60.92	?	578	240
10	22	78	41.57	58.43	600	578	200
11	26	74	47.32	52.68	621	579	180
12	30	70	52.57	47.43	641	578	140
13	40	60	62.96	37.04	680	577	100
14	50	50	72.03	27.97	715	576	70
15	60	40	79.68	20.32	733	578	40
16	70	30	85.61	14.39	754	578	40
17	80	20	91.27	8.73	774	577	30
18	90	10	95.86	4.14	791	577	10
19	93	7	97.16	2.84	797	—	—
20	96	4	98.42	1.58	803	—	—
21	100	0	100	0	808	—	—

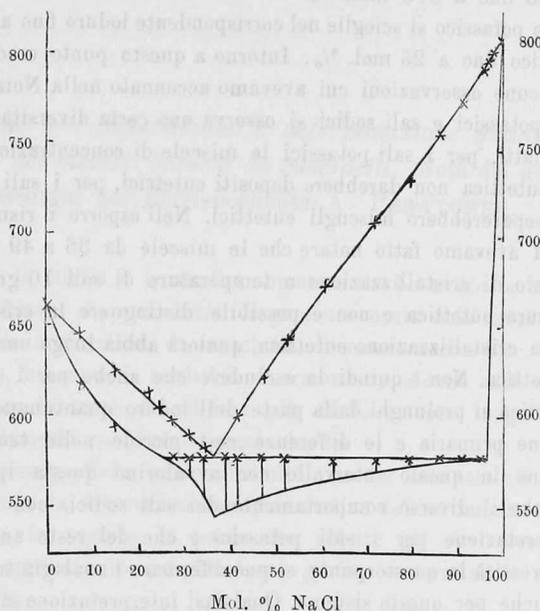


FIG. 3. — NaCl-NaI.

La solubilità fra cloruro e ioduro sodico è quindi limitata da 0 a 25 e da 96 a 100 mol. % di NaCl. La curva di cristallizzazione primaria è composta di due rami che s'incontrano in un punto eutettico: esso giace alla temperatura di 578° e corrisponde a una concentrazione di 37 mol. % NaCl: anche questa curva è in accordo con quella ottenuta da Ruff e Plato.

Le ricerche ora esposte sui sali sodici mostrano che questi si comportano in modo analogo ai corrispondenti sali potassici, sia nei rapporti di solubilità, sia nell'andamento delle curve di cristallizzazione primaria.

Per i sistemi *Cloruro-Bromuro*, *Bromuro-Ioduro*, la solubilità allo stato solido è completa; le curve di cristallizzazione primaria hanno un leggero minimo: 6 gradi per KCl-KBr, 4 per NaCl-NaBr; 16 per KBr-KI, 17 per NaBr-NaI.

Per i sistemi *Cloruro-Ioduro* la solubilità allo stato solido è limitata: le curve di cristallizzazione primaria sono costituite di due rami che s'incontrano in un punto eutettico: esso si trova a una concentrazione di 49 mol. % cloruro per i sali potassici, di 37 mol. % cloruro per i sali sodici. La temperatura eutettica è più bassa del punto di solidificazione dell'ioduro, 80 gradi per KCl-KI, 84 per NaCl-NaI; i due rami della curva di cristallizzazione primaria hanno un andamento analogo.

La solubilità allo stato solido è minore tra i sali sodici che tra i potassici.

L'ioduro potassico si scioglie nel rispettivo cloruro fino a 9 mol. %, l'ioduro sodico fino a 3.5 mol. %.

Il cloruro potassico si scioglie nel corrispondente ioduro fino a 49 mol. %, il cloruro sodico fino a 25 mol. %. Intorno a questo punto credo opportuno aggiungere alcune osservazioni cui avevamo accennato nella Nota precedente. Qui tra sali potassici e sali sodici si osserva una certa diversità per lo meno apparente. Infatti, per i sali potassici le miscele di concentrazione in cloruro inferiore all'eutettica non darebbero depositi eutettici, per i sali sodici anche tali miscele separerebbero miscugli eutettici. Nell'espone i risultati del sistema KCl-KI avevamo fatto notare che le miscele da 36 a 49 mol. % KCl hanno un inizio di cristallizzazione a temperature di soli 10 gradi superiori alla temperatura eutettica e non è possibile distinguere la cristallizzazione primaria dalla cristallizzazione eutettica, qualora abbia luogo una separazione di natura eutettica. Non è quindi da escludere che anche per i sali potassici l'arresto eutettico si prolunghi dalla parte dell'ioduro quantunque la curva di cristallizzazione primaria e le differenze così piccole nelle temperature di cristallizzazione in questo intervallo non avvalorino questa ipotesi. È da notare però che il diverso comportamento dei sali sodici, non richiede una diversa interpretazione per i sali potassici e che del resto anche ammettendo una diversità in questo punto, si può affermare l'analogia tra sali sodici e potassici anche per questo sistema. Qualsiasi interpretazione si voglia dare, anche la maggiore solubilità del cloruro in ioduro rimane tra i sali potassici, poichè in ogni caso essa ammonta per lo meno a 40 mol. % KCl.

Contemporaneamente alla mia Nota con G. Pampanini sui sali potassici J. B. Wrzesnewky pubblicava nel Journ. Russ. Phys-Chem. Ges. (1) le sue ricerche eseguite con l'analisi termica su alcune coppie di sali; tra queste erano compresi i sistemi studiati da noi: KCl-KBr, KBr-KI, KCl-KI. Di recente il lavoro di Wrzesnewky fu pubblicato nella Zeitschr. f. anorg. Chemie (2) e ne ho potuto conoscere i risultati.

Le ricerche del chimico russo per i due primi sistemi sono in accordo con le nostre per ciò che riguarda la completa solubilità tra i sali allo stato solido; al contrario sono molto diverse le curve di cristallizzazione che risultano dalle sue e dalle nostre esperienze: per la terza coppia le diversità nelle temperature di cristallizzazione primaria non sono così forti come per le precedenti, ma mentre dalle nostre ricerche risulta una solubilità allo stato solido abbastanza limitata, secondo le ricerche di Wrzesnewky la solubilità sarebbe completa.

Poichè queste diversità di risultati sono molto forti e non credo si possano attribuire a diverse condizioni d'esperienza, stimo conveniente esaminarle in una prossima Nota.

(1) Journ. Russ. Phys-Chem. Ges 43, 1364; C. B. 1912, 1° sem., pag. 464.

(2) Zeit. f. anorg. Ch. 74, 95; 1912.