

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

Infine, all'affermazione del Pratolongo, che nè lui, nè i chimici organici (?) possono credere alla possibilità delle formole da me proposte per i citrati complessi, obietterò che i chimici organici (non so per quale ragione tirati in campo dall'A.) in questo, e in altri casi simili, si limitarono ad esaminare i prodotti separati dalle soluzioni e non la costituzione di quelli esistenti nelle soluzioni stesse: cosa evidentemente ben diversa. Nelle formole da me, con ogni riserva, proposte, si teneva conto (per ragioni di analogia) del probabile intervento del gruppo alcoolico nella formazione della anione complesso e del fatto da me accertato che un aumento della concentrazione di Ba, faceva diminuire la concentrazione di PO_4 .

Aggiungerò poi che non io, ma il Pratolongo ha voluto percorrere le esperienze con apprezzamenti, i quali andavano a tutto beneficio di una ipotesi insostenibile: quella della doppia decomposizione.

Chimica. — *Analisi termica del sistema cloruro d'argento-solfuro d'argento* (1). Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Oltre che la conoscenza delle relazioni di isomorfismo e della tendenza a combinarsi fra i sali dello stesso acido e dei diversi metalli, è interessante conoscere il comportamento delle miscele dei vari sali di un elemento coi diversi acidi.

Il materiale sperimentale in quest'ultimo senso è relativamente scarso ed assai incompleto; così, per esempio, anche per gli alogenuri di uno stesso metallo è nota una sola serie completa, quella dei vari alogenuri di piombo sperimentata in parte da K. Mönkemeyer (2) ed in parte da me (3).

Le relazioni fra gli alogenuri e gli altri sali sono anche più scarsamente note. F. S. Zemežuzny (4) sperimentò le coppie cloruro-cromato, cloruro-bicromato per i sali potassici: da queste ricerche risulta che i due componenti sono semplicemente solubili in tutti i rapporti allo stato liquido, ma solidificando danno un semplice eutettico. Lo stesso risulta dalle ricerche di Karandeeff (5) sulle coppie cloruro-silicato, fluoruro silicato per i sali di calcio. Infine dalle ricerche di Wolters (6) risulta che cloruro e solfato sodico

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

(2) N. Jahrb. f. Min. G. und P., 22 Bb, 1 (1906).

(3) Questi Rendiconti, 20 (I), 172 (1911).

(4) Zeitschr. f. an. Ch. 57, 267 (1908).

(5) Zeitschr. f. an. Ch. 68, 188 (1910).

(6) N. Jahrb. f. Min. G. und P., 30 Bb. 57 (1910).

si comportano nel modo ora detto, mentre che per la coppia fluoruro-solfato sodico si rivela la formazione di un composto molecolare $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

In questo campo lo studio delle relazioni ad alta temperatura tra cloruri e solfuri mi parve non privo di interesse.

Tra i solfuri, quelli che per questo scopo meglio si prestano, perchè facilmente si possono avere puri ed anidri e fondono quasi inalterati, sono i solfuri di Ag, Cu e Pb. Altri solfuri sono assai stabili alla fusione (p. es. i solfuri di bismuto ed antimonio), ma non si prestano allo studio termico delle loco miscele coi cloruri per la troppa distanza dei rispettivi punti di fusione. Assai interessante sarebbe pure lo studio delle miscele fra i cloruri ed i solfuri alcalini, ma questi ultimi assai difficilmente si possono avere anidri e puri.

Io avevo da qualche tempo iniziato lo studio delle tre coppie $\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{CuCl} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{PbCl}_2 - \text{PbS}$, e lo studio del primo sistema era già compiuto. Nell'ultimo fascicolo della Zeitschrift für anorganische Chemie (vol. 74, fascicoli 3-4, 28 marzo 1912) è annunziato l'invio alla redazione di un lavoro di W. Truthe, dal cui titolo appare che l'A. tratta lo stesso argomento da me studiato. Interrompo quindi le mie ricerche, ma non credo inopportuno di esporre brevemente i risultati da me sinora ottenuti col sistema cloruro-solfuro d'argento.

Il solfuro d'argento adoperato proveniva dalla casa Kahlbaum e, analizzato prima della fusione, diede il 99,24% di Ag_2S ; dopo fusione in atmosfera d'azoto, diede in media il 96% di Ag_2S : il resto si deve a liberazione di argento metallico.

Il solfuro d'argento, secondo Friedrich e Leroux ⁽¹⁾, fonde a 835° ed ha un punto di trasformazione a 175°; dalle mie determinazioni questi punti risultarono rispettivamente a 836° e a 178°.

Il cloruro d'argento usato fondeva a 455°.

Nella seguente tabella sono riuniti i dati termici ottenuti. Le percentuali in solfuro d'argento non sono corrette in base ai dati precedenti, anche perchè, venendo il punto di fusione del solfuro d'argento rapidamente abbassato per aggiunta di cloruro, verosimilmente anche la decomposizione sarà di molto minore.

(¹) Metallurgie III, 362 (1906).

Molecole % di Ag_2S	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 20 grammi di miscela
0	455°	—	—
5	440	—	—
10	422	—	—
20	400	380°	30''
30	390	380	50
35	eut.	380	180
40	400	378	100
50	480	378	80
60	596	375	50
70	630	380	40
80	698	372	20
90	750	—	—
95	782	—	—
100	836	—	—

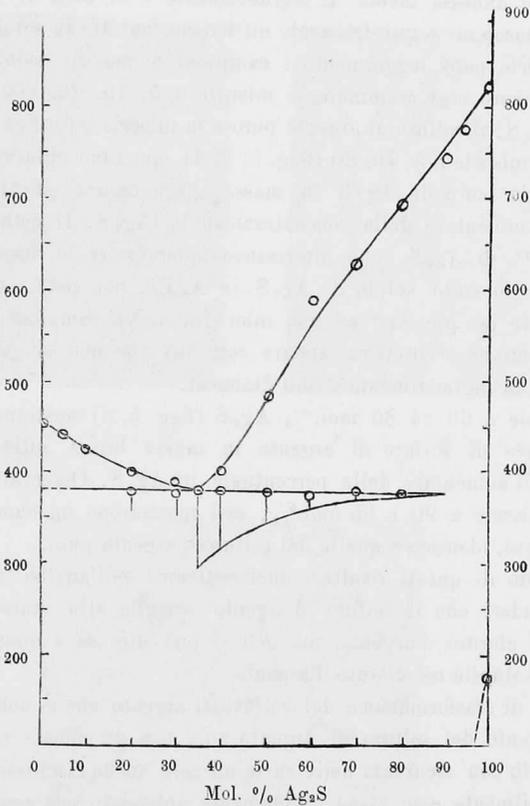


FIG. 1. — Cloruro d'argento e solfuro d'argento.

Le due curve di deposizione primaria si tagliano in un punto eutettico a 35 mol. % di Ag_2S e a 380°.

Il solfuro d'argento solidifica con poco sviluppo di calore, cosicchè riesce difficile cogliere esattamente l'inizio di cristallizzazione delle miscele ricche in solfuro. D'altra parte per le miscele ricche in cloruro d'argento l'arresto eutettico si nota chiaramente nelle curve di raffreddamento solo per le miscele a 30 e 20 mol. % di Ag_2S , mentre che per le miscele a 10 e 5 mol. % si nota solamente un intervallo di cristallizzazione che scende sino alla temperatura eutettica senza però che a questa si noti alcun arresto. Dall'altra parte del diagramma le durate di arresto eutettico si riducono a zero, circa a 90 mol. % di Ag_2S ; le curve di raffreddamento di questa miscela e di quella a 90 mol. % non hanno alcun arresto o rallentamento a 380° .

Questo comportamento fa supporre che si formino cristalli misti in proporzioni limitate da entrambe le parti. Siccome le masse fuse si prestano bene ad essere levigate, ho eseguito alcune micrografie a luce riflessa per chiarire tale questione. Le riproduzioni fotografiche di alcune di esse si trovano nella qui annessa tavola. L'ingrandimento è in tutte di 150 diametri.

Come attacco mi servii dell'acido nitrico concentrato in soluzione acquosa (1:1), ripulendo però leggermente i campioni prima di esaminarli al microscopio. Vennero così esaminate le miscele a 5, 10, 20, 60, 80, 90 e 95 mol. % di Ag_2S , il solfuro di argento puro e la miscela eutettica a 35 mol. % di Ag_2S . Le miscele a 5, 10, 20 (figg. 2, 3, 4) mostrano chiaramente un deposito primario scuro di AgCl in massa grigio-chiara eutettica, la quale aumenta coll'aumentare della concentrazione in Ag_2S . Il campione di una miscela al 2% di Ag_2S , che interessava appunto per la ricerca del limite di solubilità allo stato solido di Ag_2S in AgCl , non potè essere levigato sufficientemente per prestarsi ad una micrografia. Nel campione a 35 mol. % di Ag_2S la miscela eutettica appare così fine che non si potè sdoppiare nemmeno con un ingrandimento a 650 diametri.

Le miscele a 60 ed 80 mol. % Ag_2S (figg. 5, 6) mostrano un deposito primario bianco di solfuro di argento in massa bruna eutettica la quale diminuisce coll'aumentare della percentuale in Ag_2S . Osservati alcuni campioni delle miscele a 90 e 95 mol. %, essi mostrarono un campo completamente omogeneo, identico a quello del solfuro d'argento puro.

Corredando di questi risultati quelli ottenuti coll'analisi termica, si può quindi concludere che il solfuro d'argento scioglie allo stato solido circa 10 mol. % di cloruro d'argento, ma non si può dire se e quanto il solfuro d'argento sia solubile nel cloruro d'argento.

Il punto di trasformazione del solfuro di argento che si nota nella curva di raffreddamento del solfuro di argento puro con un debole rallentamento, non si nota più con sicurezza nelle varie miscele anche ricchissime in Ag_2S ; molto probabilmente, esso viene rapidamente abbassato per aggiunta di cloruro, confermando così la formazione di soluzioni solide di cloruro in solfuro. Le curve di raffreddamento vennero costruite fino a 100° .

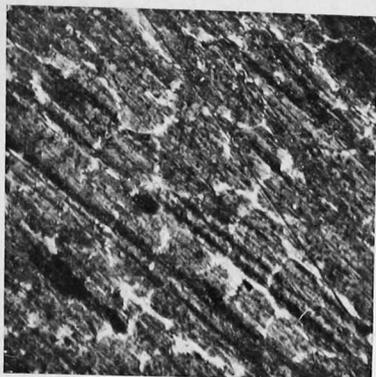


FIG. 2. — $5 \text{ Ag}_2\text{S} + 95 \text{ Ag Cl}$
(Ingrand. $\times 150$).

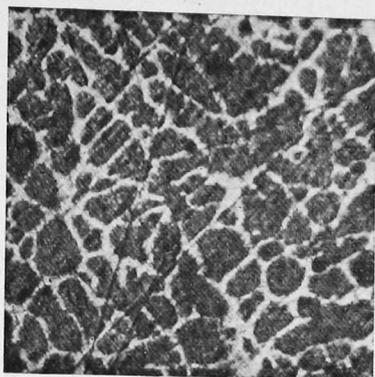


FIG. 3. — $10 \text{ Ag}_2\text{S} + 90 \text{ Ag Cl}$
(Ingrand. $\times 150$).

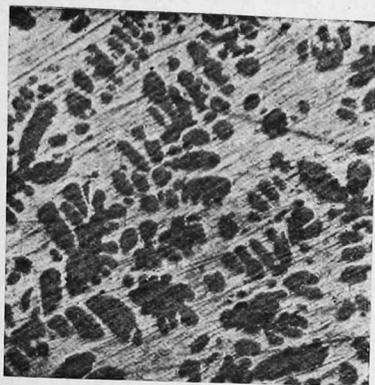


FIG. 4. — $20 \text{ Ag}_2\text{S} + 80 \text{ Ag Cl}$
(Ingrand. $\times 150$).

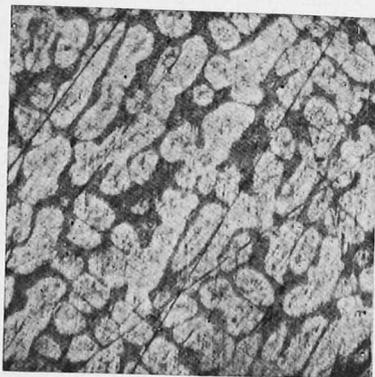


FIG. 5. — $60 \text{ Ag}_2\text{S} + 40 \text{ Ag Cl}$
(Ingrand. $\times 150$).

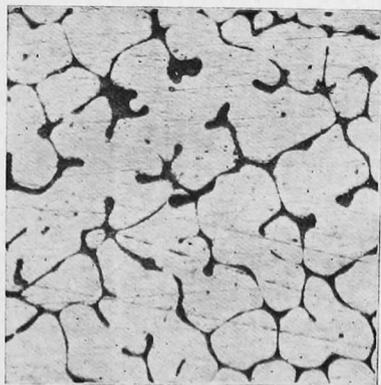


FIG. 6. — $80 \text{ Ag}_2\text{S} + 20 \text{ Ag Cl}$
(Ingrand. $\times 150$).