

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

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

Nella prima Nota su questo argomento (²) trattammo della formazione dei solfati doppi anidri possibili, nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica, tra CaSO_4 ed Na_2SO_4 ; nella presente ci occupiamo della formazione di solfati doppi anidri possibili tra BaSO_4 e K_2SO_4 , BaSO_4 ed Na_2SO_4 nelle stesse condizioni sperimentali.

Molto estesa, come abbiamo veduto, era la letteratura che riguardava il caso precedente, mentre, per quanto a noi consta, è nulla nel caso attuale. La ragione di questo forse si deve ricercare da una parte nella insolubilità quasi completa del solfato di bario, che ha impedito di poter studiare la formazione di solfati doppi con quelli alcalini per cristallizzazione da miscugli di soluzioni; dall'altra nella mancanza in natura di questi solfati doppi, il che ha tolto allo studio ogni interesse geologico. L'unico lavoro che si trova nella letteratura in proposito è quello di Le Chatelier (³), nel quale l'autore descrive soltanto la curva di fusione BaSO_4 - Na_2SO_4 , di cui però non dà alcuna spiegazione dettagliata.

Le difficoltà incontrate in queste esperienze sono state notevoli se si pensa che a forti differenze di concentrazioni delle masse fuse corrispondevano differenze di temperature appena sensibili, il che richiese ripetute determinazioni su miscugli sempre nuovi per poter stabilire con precisione le discontinuità che si manifestano nei diagrammi. Il solfato di bario verso 1200° incomincia a decomporsi, e perciò non fu possibile l'esame di masse fuse oltre il 70 % di BaSO_4 .

I prodotti adoperati erano purissimi e completamente anidri. I miscugli erano tutti del peso complessivo di 25 grammi. Questi venivano fusi in un forno elettrico a resistenza di platino, appositamente costruito, il quale poteva portarsi fino ad oltre 1300° . La misura delle temperature si faceva con una pinza termoelettrica Platino/Platino-Rodio e con un pirometro a registrazione ad impulso elettrico, il cui millevoltmetro era del tipo Deprez-Arsonval costruito da Siemens ed Halske; esso indicava la temperatura ogni $12''$ e svolgeva 400 mm. di striscia ogni ora.

Il punto di fusione del Na_2SO_4 è 887° , temperatura identica a quella trovata nel precedente lavoro; il punto di trasformazione enantiotropica però

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità in Roma.

(²) Rend. della R. Acc. dei Lincei. Scienze fis. e mat., vol. XIX, serie 5^a, 2^o sem., pag. 422 (1910).

(³) Ann. des Mines, serie 9^a, tomo 11, pag. 209 (1897).

è 250° invece di 234°. Il punto di fusione di K_2SO_4 è 1066° e il suo punto di trasformazione è 590°; R. Nacken (1) dà 1076° punto di fusione, e 595° quello di trasformazione; Heycock e Neville punto di fusione 1066,5° (2); Mc. Crac 1066,1° (3). Il punto di fusione del $BaSO_4$ non si è potuto determinare direttamente poichè si decompone; per estrapolazione in entrambi i diagrammi si è ottenuto 1345°.

Sistema $BaSO_4 - Na_2SO_4$

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella I e diagramma fig. 1.

TABELLA I.

| Na_2SO_4 % in peso | $BaSO_4$ % in peso | Mol. % Na_2SO_4 | Mol. % $BaSO_4$ | Tempera- tura iniziale di cristalliz- zazione | Tempera- tura eutettica | Tempera- tura di decompo- sizione delle soluzioni solide | Tempera- tura di trasforma- zione |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|--|-------------------------------|---|---|
| 100 | 0 | 100 | 0 | 887° | — | — | 250° |
| 95 | 5 | 96,83 | 3,17 | 895 | — | 337° | 230 |
| 90 | 10 | 93,67 | 6,33 | 905 | — | 620 | — |
| 85 | 15 | 90,30 | 9,70 | 913 | — | 665 | 230 |
| 80 | 20 | 86,80 | 13,20 | 917 | — | 750 | 230 |
| 78,4 | 21,6 | 85,72 | 14,28 | 921 | — | 770 | 230 |
| 75 | 25 | 83,13 | 16,87 | 917 | — | 820 | 230 |
| 71 | 29 | 80,09 | 19,91 | — | 913° | — | 230 |
| 70 | 30 | 79,30 | 20,70 | 917 | 913 | — | 230 |
| 68 | 32 | 77,74 | 22,26 | 925 | 913 | — | 220 |
| 66 | 34 | 76,13 | 23,87 | 940 | 913 | — | 230 |
| 65 | 35 | 75,31 | 24,69 | 950 | 913 | — | 230 |
| 60 | 40 | 71,13 | 28,87 | 987 | 913 | — | 230 |
| 55 | 45 | 66,76 | 33,24 | 1008 | 913 | — | 230 |
| 50 | 50 | 62,16 | 37,84 | 1037 | 913 | — | 225 |
| 45 | 55 | 57,34 | 42,66 | 1070 | 913 | — | 230 |
| 40 | 60 | 52,27 | 47,73 | 1110 | 915 | — | 220 |
| 35 | 65 | 46,99 | 53,01 | 1140 | 920 | — | 225 |
| 30 | 70 | 41,32 | 58,68 | 1162 | 925 | — | — |
| 20 | 80 | 29,11 | 70,89 | pastoso a 1300° | — | — | — |
| 0 | 100 | 0 | 100 | (1345°) | — | — | — |

(1) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen (1907) 602.

(2) Journ. Chem. Soc., 67, 160.

(3) Ann. Phys. (3) 55, 95.

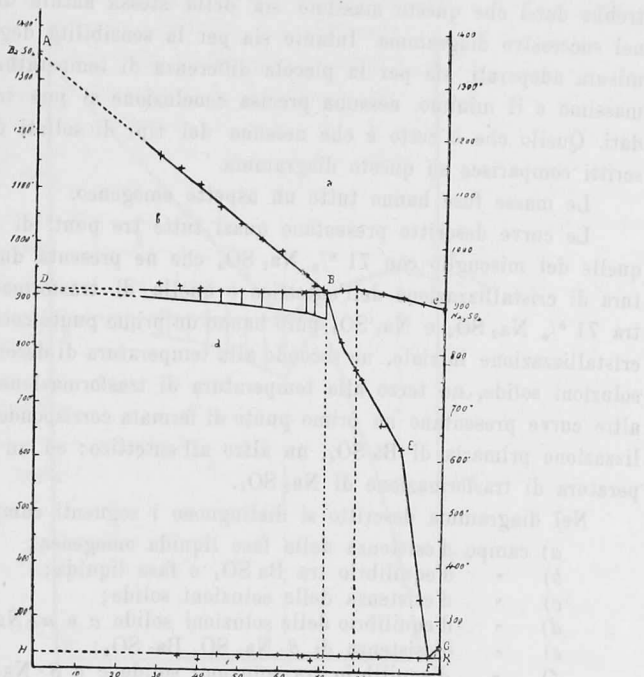


FIG. 1.

La temperatura di fusione del Na_2SO_4 per aggiunta di BaSO_4 cresce invece di diminuire come avviene nelle sostanze isomorfe. Ma questo accrescimento si verifica fino alla concentrazione di 21,6 % BaSO_4 che fonde a 921° ; da questo punto aumentando il contenuto in BaSO_4 si hanno abbassamenti di temperatura appena sensibili fino al miscuglio con 29 % BaSO_4 che fonde a 913° ; questa piccola differenza di temperatura si è ritrovata costantemente.

Da questo punto la curva sale senza discontinuità verso il punto di fusione del BaSO_4 . La curva descritta da Le Chatelier (loc. cit.) presenta anch'essa lo stesso aspetto della nostra con una leggerissima convessità in alto, quasi negli stessi limiti di concentrazione; non si può dire però a quale miscuglio corrisponda il punto più elevato di detta convessità, nè a quale il punto eutettico, poichè, come ho già detto, l'autore non ha fatta alcuna descrizione di questo diagramma.

Questo massimo appena sensibile e molto schiacciato corrisponderebbe ad un composto della formula $\text{BaSO}_4 \cdot 6 \text{Na}_2\text{SO}_4$, le cui percentuali di Na_2SO_4 e BaSO_4 sono rispettivamente 78,51 % e 21,49 %. Ma di solfati doppi di questo tipo, per quanto a me consta, non se ne hanno esempi; quindi po-

trebbe darsi che questo massimo sia della stessa natura di quello trovato nel successivo diagramma. Intanto sia per la sensibilità degli apparecchi di misura adoperati, sia per la piccola differenza di temperatura tra il punto massimo e il minimo, nessuna precisa conclusione si può trarre da questi dati. Quello che è certo è che nessuno dei tipi di solfati doppi finora descritti comparisce su questo diagramma.

Le masse fuse hanno tutte un aspetto omogeneo.

Le curve descritte presentano quasi tutte tre punti di fermata, tranne quelle del miscuglio con 71 % Na_2SO_4 che ne presenta due: la temperatura di cristallizzazione dell'eutettico e quella di trasformazione. Le curve tra 71 % Na_2SO_4 e Na_2SO_4 puro hanno un primo punto corrispondente alla cristallizzazione iniziale, un secondo alla temperatura di decomposizione delle soluzioni solide, un terzo alla temperatura di trasformazione di Na_2SO_4 . Le altre curve presentano un primo punto di fermata corrispondente alla cristallizzazione primaria di BaSO_4 , un altro all'eutettico; ed un terzo alla temperatura di trasformazione di Na_2SO_4 .

Nel diagramma descritto si distinguono i seguenti campi:

- a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra BaSO_4 e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide;
- d) " d'equilibrio delle soluzioni solide c e α - Na_2SO_4 - BaSO_4 ;
- e) " d'esistenza di β - Na_2SO_4 - BaSO_4 ;
- f) " d'equilibrio tra soluzioni solide c e β - Na_2SO_4 - BaSO_4 .

Sistema BaSO_4 - K_2SO_4

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II e diagramma fig. 2.

TABELLA II.

| K_2SO_4 % in peso | BaSO_4 % in peso | Mol. % K_2SO_4 | Mol. % BaSO_4 | Temperatura iniziale di cristalliz- zazione | Tempera- tura eutettica | Tempera- tura di decompo- sizione delle soluzioni solide | Tempera- tura di trasforma- zione |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------|---|---|
| 100 | 0 | 0 | 100 | 1066° | — | — | 590° |
| 95 | 5 | 96,23 | 3,77 | 1075 | — | — | 565 |
| 90 | 10 | 93,35 | 6,65 | 1080 | — | 695° | 565 |
| 85 | 15 | 88,38 | 11,62 | 1075 | — | 787 | 565 |
| 80 | 20 | 82,28 | 17,72 | 1068 | — | 850 | 565 |
| 75 | 25 | 80,07 | 19,93 | 1055 | — | 935 | 565 |
| 70 | 30 | 75,76 | 24,24 | 1045 | — | 1005 | 570 |
| 65 | 35 | 71,33 | 28,67 | 1032 | 1015° | — | 565 |
| 60 | 40 | 66,77 | 33,23 | — | 1015 | — | 565 |
| 55 | 45 | 62,08 | 37,92 | 1040 | 1015 | — | 570 |
| 50 | 50 | 57,26 | 42,74 | 1070 | 1015 | — | 565 |
| 45 | 55 | 52,29 | 47,71 | 1090 | 1020 | — | 565 |
| 40 | 60 | 47,18 | 52,82 | 1125 | 1020 | — | 565 |
| 35 | 65 | 41,90 | 58,10 | 1150 | 1015 | — | 560 |
| 30 | 70 | 36,50 | 63,50 | 1175 | 1020 | — | — |
| 0 | 100 | 0 | 100 | (1345) | — | — | — |

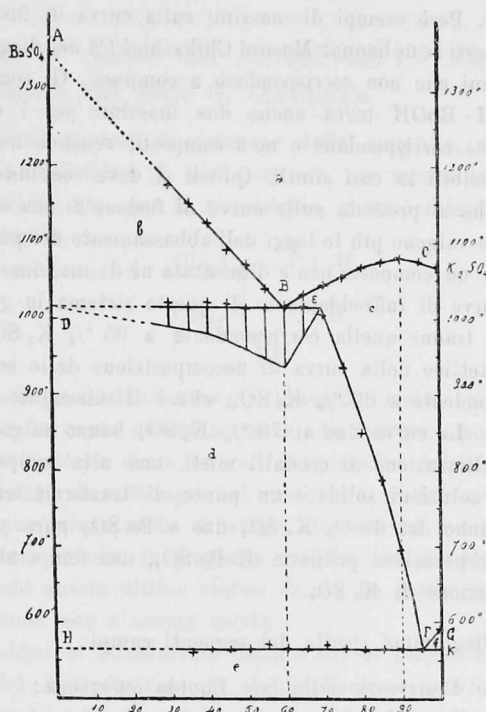


FIG. 1.

Anche in questo caso l'aggiunta di BaSO₄ invece di far diminuire il punto di fusione di K₂SO₄, lo fa crescere, però presto si raggiunge un massimo di temperatura alla concentrazione 90 % K₂SO₄; oltre questa concentrazione la temperatura di fusione si abbassa sempre più fino a raggiungere 1015° alla concentrazione 60 % K₂SO₄, questa è la temperatura eutetica. Oltre questo punto la temperatura cresce con la concentrazione in BaSO₄ fino al punto di fusione di questo. Quindi l'unico fenomeno che ripetutamente si è trovato costante è la presenza di un massimo alla temperatura di 1080° e alla concentrazione di 90 % K₂SO₄ e 10 % BaSO₄. È fuori dubbio che questo massimo non corrisponda ad un composto, poichè esso risulterebbe di circa 14 molecole di K₂SO₄ per una di BaSO₄; inoltre sulla curva di trasformazione dovrebbe apparire un massimo, il che non si verifica nel nostro caso (1), essa resta costantemente la stessa; nè si può accertare se la sua

(1) C. H. Desch, Metallography, pag. 63; R. Ruer, Metallografie, pag. 180.

composizione sia o no una funzione della pressione avendo da fare con sistemi condensati. Però esempi di massimi sulla curva di fusione non corrispondenti a composti se ne hanno: Masuni Chikashigè⁽¹⁾ nel diagramma Bi - Tl trova due massimi che non corrispondono a composti. G. von Hevesy⁽²⁾ nel diagramma KOH - RbOH trova anche due massimi per i quali non si è potuto decidere se corrispondano o no a composti, venendo meno tutti i criteri indiretti possibili in casi simili. Quindi si deve concludere che questo è un massimo che si presenta sulle curve di fusione di una serie di cristalli misti, in cui non valgono più le leggi dell'abbassamento del punto di fusione; e la presenza di un composto non è dimostrata nè da massimo nè da minimo.

Tutte le curve di raffreddamento di questo sistema in generale presentano tre gomiti, tranne quella corrispondente a 95 % K_2SO_4 , che perciò rappresenta l'eutettico della curva di decomposizione delle soluzioni solide, e quella corrispondente a 60 % K_2SO_4 , che è il miscuglio eutettico della curva di fusione. Le curve fino al 70 % K_2SO_4 hanno un gomito corrispondente alla cristallizzazione di cristalli misti, uno alla temperatura di decomposizione di soluzioni solide e un punto di trasformazione del K_2SO_4 . Le curve che vanno dal 60 % K_2SO_4 fino a $BaSO_4$ puro presentano una temperatura di separazione primaria di $BaSO_4$, una temperatura eutettica e una di trasformazione di K_2SO_4 .

Quindi il diagramma risulta dei seguenti campi:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra $BaSO_4$ e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide di K_2SO_4 ;
- d) " d'equilibrio delle soluzioni solide c e α - K_2SO_4 - $BaSO_4$;
- e) " d'esistenza di β - K_2SO_4 - $BaSO_4$;
- f) " d'equilibrio tra soluzioni solide c e β - K_2SO_4 - $BaSO_4$.

Concludendo nei diagrammi su descritti vi è comparsa di un massimo che nel caso del $BaSO_4$ - Na_2SO_4 pare non corrisponda ad un composto e sia della stessa natura di quello che comparisce nel sistema $BaSO_4$ - K_2SO_4 , che in parte costituisce un tipo di curva già discussa teoricamente da Roozeboom, ma non frequente nella pratica; questa però non è la prima volta che si incontri.

Le complicate reazioni che si possono svolgere tra queste sostanze allo stato solido in queste condizioni non si possono stabilire appunto perchè, se avvengono, il loro effetto termico deve essere nullo o piccolissimo.

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. Ch. 51, 328.

⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch. 73. 667.