

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. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* ⁽¹⁾.

Nota I^a di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuando lo studio sul comportamento reciproco di coppie di sali aventi spiccate analogie chimiche e cristallografiche ⁽²⁾, intrapreso specialmente allo scopo di confrontare, dove è possibile, il loro comportamento a varie temperature, ho preso in esame le coppie fornite dai sali potassici degli ossiacidi degli elementi del sesto gruppo del sistema periodico: zolfo, cromo, molibdeno, wolframio.

Dalle sei coppie $K_2SO_4-K_2CrO_4$, $K_2CrO_4-K_2MoO_4$, $K_2SO_4-K_2MoO_4$, $K_2MoO_4-K_2WO_4$, $K_2CrO_4-K_2WO_4$, $K_2SO_4-K_2WO_4$ era stata studiata in modo particolare quella $K_2SO_4-K_2CrO_4$, per la quale infatti esistono esperienze termiche di Groschuff ⁽³⁾ ed esperienze di solubilità di Hertz ⁽⁴⁾ e di Fock ⁽⁵⁾; Mallard ⁽⁶⁾ precedentemente aveva eseguito determinazioni ottico-cristallografiche su alcuni cristalli misti. Delle altre 5 coppie era stato osservato qualitativamente l'isomorfismo da Retgers ⁽⁷⁾.

Ho voluto compiere lo studio di questi sali in modo, per quanto possibile, completo; e siccome tutti questi sali sono dimorfi, ho sempre cercato di determinare tanto il diagramma di solidificazione, che quello di trasformazione, inoltre quello di solubilità in acqua a temperatura ordinaria. Quest'ultimo non si potè stabilire per le tre coppie con il wolframato perchè le soluzioni acquose di questo sale non sono abbastanza stabili e hanno tendenza a deporre sali diversi dal wolframato normale K_2WO_4 .

Una serie di esperienze ad alta temperatura era stata compiuta da Bocke ⁽⁸⁾ che aveva studiato termicamente le coppie costituite dai tre sali Na_2SO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 ; i sali sodici però non si prestavano a determinazioni a bassa temperatura perchè cristallizzano con acqua; i sali potassici al contrario cristallizzano anidri.

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

⁽²⁾ Questi Rendiconti, XX, II, 473 e 572 (1911).

⁽³⁾ Zeit. f. anorg. Ch., 58, 102 (1908).

⁽⁴⁾ Inaug. Dissertation Berlin, 1895, pag. 24.

⁽⁵⁾ Zeit. f. Krystall. u. Mineral., 28, 378 (1897).

⁽⁶⁾ Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, III, 178.

⁽⁷⁾ Zeit. f. phys. Ch., 8, 6 (1891).

⁽⁸⁾ Zeit. f. anorg. Ch., 50, 355 (1906).

I. — Ricerche di solubilità.

Il metodo seguito in queste ricerche è quello comunemente usato e descritto nella Nota precedente. Le ricerche furono eseguite alla temperatura di 25°.

La solubilità dei sali puri in acqua a 25° risultò:

in 100 gr. acqua:	K ₂ SO ₄	gr. 12.10	corrisp. mgrmol.	69.88
	K ₂ CrO ₄	" 64.62	" "	332.3
	K ₂ MoO ₄	" 184.6	" "	774.7

Alla stessa temperatura la solubilità del solfato in 100 gr. acqua, è secondo Trevor 12.04 gr., la solubilità del cromato pure in 100 gr. è 62.5 gr. secondo Etard, 64.2 gr. secondo Alluard, 64.5 gr. secondo Nordenskjold e Lindstrom. (1).

Per il molibdato mancavano dati precisi di solubilità.

Ho voluto anzitutto accertarmi se il molibdato potassico a 25° cristallizzasse anidro e se si mantenesse stabile in soluzione; infatti secondo Svanberg e Struve (2) esso cristallizza con 1/2 H₂O, secondo Ullik (3) esso conterrebbe solo piccole quantità di acqua incluse meccanicamente. Ho fatto esperienze a questo proposito facendo cristallizzare soluzioni sature alla temperatura di 25°; i cristalli ottenuti, essiccati a freddo su cloruro di calcio, non diedero per riscaldamento a 140° perdita di peso apprezzabile. Anche il sale tenuto a contatto a 25° con acqua si mantenne anidro e analizzato successivamente diede un contenuto in MoO₃ del 60.36 % (teorico 60.43 %).

1. Solfato-Cromato.

Come ho accennato precedentemente l'equilibrio fra questa coppia di sali a bassa temperatura era stato studiato da Hertz e da Fock. I risultati di questi autori, mentre concordano sulla completa solubilità allo stato solido fra i due sali, sono discordi sulla relazione che esiste tra le composizioni delle soluzioni e quella dei cristalli con esse in equilibrio; secondo Hertz essa è del tipo II di Roozeboom (4), secondo Fock del tipo I, cioè il sale più solubile, il cromato, si troverebbe costantemente in rapporto superiore nella soluzione che nei cristalli.

(1) Seidell, *Solubilities*. 1911.

(2) Gmelin-Krant, *Handbuch anorg. Chemie*, III, 1°, 977.

(3) *Ibidem*.

(4) *Zeit. f. phys. Ch.* 8, 304 (1891).

Date queste diversità di risultati e perchè i due autori avevano espresso le quantità di sale sciolte riferendole al volume della soluzione e non al peso del solvente, ho stimato opportuno ripetere anche lo studio di questa coppia.

L'analisi dei cristalli e del residuo d'evaporazione delle soluzioni venne compiuta titolando il cromato con ioduro potassico e iposolfito sodico: per differenza venne dedotta la quantità di solfato presente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA I.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% K_2CrO_4		% K_2CrO_4	
	K_2SO_4	K_2CrO_4	K_2SO_4	K_2CrO_4	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	12.10	0.00	69.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	10.86	1.94	62.28	10.21	15.09	0.33	13.75	0.29
3	10.25	4.36	58.78	22.44	29.86	0.66	27.64	0.60
4	8.98	7.81	51.50	40.20	46.53	1.47	43.84	1.32
5	7.12	14.65	40.86	75.34	67.27	2.55	64.84	2.29
6	5.72	20.83	32.80	107.15	78.46	4.04	76.64	3.64
7	4.82	27.36	27.65	140.7	84.22	6.28	82.72	5.66
8	3.33	40.93	19.10	210.6	92.46	11.98	91.66	10.88
9	2.36	51.81	13.53	266.5	95.65	21.89	95.17	20.06
10	1.84	58.40	10.55	300.4	96.94	38.69	96.60	36.14
11	1.17	61.39	7.51	315.7	97.94	62.28	97.72	59.70
12	0.76	63.09	4.35	324.5	98.54	82.84	98.40	81.24
13	0.00	64.62	0.00	332.3	100.00	100.00	100.00	100.00

Nelle soluzioni miste i due sali hanno concentrazioni intermedie a quelle delle soluzioni dei singoli sali: la isoterma di solubilità (fig. 1) è

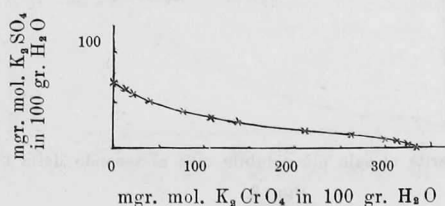


FIG. 1.

una curva continua che congiunge i due punti rappresentanti le soluzioni sature dei singoli sali.

Se si considera la variazione del rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli si osserva che variando il rapporto tra i sali nei cristalli, varia sempre anche quello nella soluzione. Graficamente questa variazione è data da una curva del tipo rappresentato dalla figura 2 (schematica: tipo I

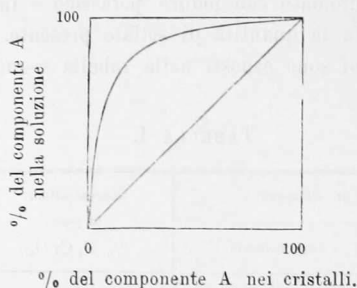
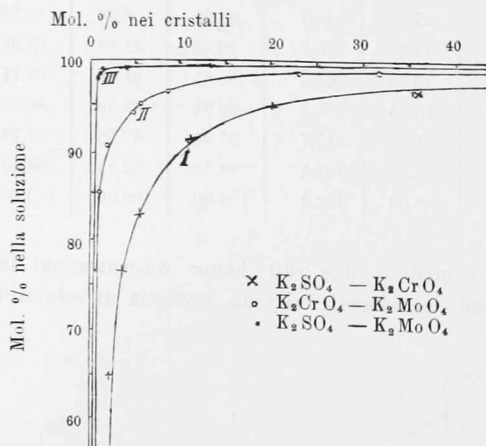


FIG. 2.

di Roozeboom): la curva è continua e giace tutta a sinistra della diagonale: la solubilità allo stato solido tra i due sali è completa e dei due sali il più solubile è sempre in maggior proporzione nella soluzione che nei cristalli. Le mie esperienze confermano quindi i risultati di Fock. Nella figura 3,



Le curve sono riferite al sale più solubile cioè al secondo della coppia.

FIG. 3.

curva I, è tracciato in base ai dati d'analisi il tratto di curva (reale) intermedio; facilmente si può figurare come questa si prolunghi ai punti di concentrazione massima e nulla di cromato nei cristalli e nella soluzione.

2. Cromato-Molibdato.

L'analisi del residuo d'evaporazione dei cristalli fu eseguita determinando nell'insieme dei due sali il molibdato: venne precipitato dalle soluzioni acide il molibdeno con idrogeno solforato e il solfuro così ottenuto venne trasformato per moderato riscaldamento in anidride molibdica e come tale pesato.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA II.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% K_2MoO_4		% K_2MoO_4	
	K_2CrO_4	K_2MoO_4	K_2CrO_4	K_2MoO_4	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	64.62	0.00	332.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	49.59	15.37	255.1	64.50	23.66	0.35	20.18	0.28
3	38.90	38.79	204.7	162.0	49.90	0.57	44.34	0.46
4	33.21	50.96	170.8	213.0	60.54	0.94	55.56	0.76
5	14.13	98.72	72.68	414.3	87.50	1.25	85.10	1.02
6	10.07	118.8	51.79	498.5	92.19	2.58	90.57	2.11
7	10.24	119.9	52.67	503.1	92.20	2.98	90.58	2.44
8	7.12	137.8	36.66	578.1	95.10	5.32	94.20	4.70
9	6.32	157.2	32.51	659.7	96.14	6.74	95.32	5.56
10	4.92	165.4	25.31	694.1	97.12	10.34	96.49	8.59
11	2.14	180.8	11.01	758.7	98.89	26.80	98.58	23.00
12	1.70	183.0	8.74	767.9	99.08	36.21	98.89	31.64
13	0.00	184.6	0.00	774.7	100.00	100.00	100.00	100.00

Malgrado parecchi tentativi non fu possibile preparare soluzioni in equilibrio non cristalli contenenti più di 36.21 % K_2MoO_4 . Dalle esperienze

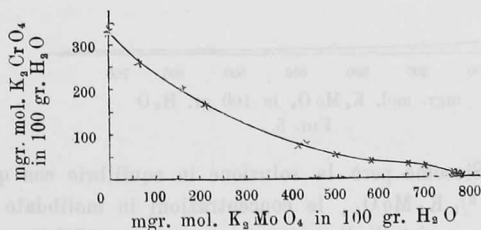


FIG. 4.

che fu possibile compiere risulta che anche per questa coppia i due sali hanno nelle soluzioni miste concentrazioni intermedie e l'isoterma di solubilità (fig. 4) è una curva continua di forma simile alla precedente.

Anche il rapporto tra i due sali nella soluzione e nei cristalli varia in modo analogo che per il solfato-cromato (fig. 3, curva II): in questa coppia la curva s'avvicina alla ordinata e alla parallela all'ascissa, il che mostra una maggiore tendenza d'un componente della coppia a passare in soluzione.

3. Solfato-Molibdato.

La composizione dei cristalli e delle soluzioni fu determinata analizzando gli uni e le altre come per la coppia precedente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA III.

Numero	Solubilità in 100 gr. di acqua				Concentrazioni in peso		Concentrazioni molecolari	
	grammi		mgrmolecole		% K_2MoO_4		% K_2MoO_4	
	K_2SO_4	K_2MoO_4	K_2SO_4	K_2MoO_4	Soluzione	Cristalli	Soluzione	Cristalli
1	12.10	0.00	69.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	8.55	4.73	49.04	19.85	35.62	0.25	28.80	0.18
3	3.95	17.48	22.65	73.35	81.57	0.42	76.41	0.30
4	2.13	45.89	12.21	192.6	95.57	0.82	94.35	0.60
5	1.50	99.49	8.60	417.5	98.52	1.02	98.00	0.74
6	1.27	107.5	7.28	451.1	98.80	1.45	98.40	1.06
7	0.98	127.2	5.62	533.8	99.22	1.67	98.96	1.22
8	0.72	177.0	4.13	742.8	99.60	5.25	99.44	3.90
9	0.46	180.7	2.64	758.3	99.75	17.24	99.66	13.20
10	0.00	184.6	0.00	774.7	100.00	100.00	100.00	100.00

A causa della grande differenza di solubilità tra i due sali la composizione massima ottenuta dei cristalli in equilibrio con la soluzione fu di

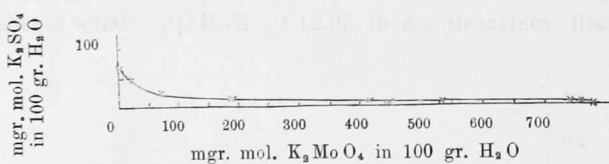


FIG. 5.

17.24 % K_2MoO_4 . Siccome però la soluzione in equilibrio con questi cristalli contiene 99.75 % K_2MoO_4 , le concentrazioni in molibdato delle soluzioni in equilibrio con cristalli di contenuto superiore a 17.24 % sarebbero tali che le differenze sfuggirebbero ai possibili errori d'analisi.

Anche per questa coppia le esperienze che si poterono eseguire mostrerebbero che l'isoterma di solubilità (fig. 5) è una curva continua di forma simile alle precedenti.

Il rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli varierebbe in modo analogo che per le precedenti coppie (fig. 3, curva III): qui la curvatura della curva è molto minore, e la curva è quasi parallela all'asse delle ordinate e delle ascisse appunto per la grande differenza di solubilità fra i due sali.

Non si può affermare in via assoluta che l'isoterma di solubilità e la curva rappresentatrice la relazione tra le concentrazioni dei due sali nei cristalli e nelle soluzioni sieno continue, o che invece la prima sia costituita di due rami, di cui uno brevissimo, incontrantisi in un punto multiplo, e la seconda sia per qualche tratto parallela alle ascisse: mi sembra però che l'andamento generale delle curve sia piuttosto favorevole alla prima interpretazione.

Chimica. — *Il sistema ternario Sb + As + I.* Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.