

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

---

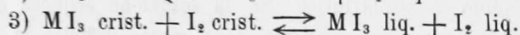
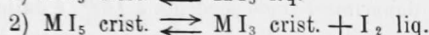
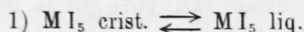
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Il sistema ternario Sb + As + I* <sup>(1)</sup>. Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

In un mio precedente lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni, e da questi comunicato nell'adunanza ordinaria del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti tenutasi il 26 marzo 1911 <sup>(2)</sup>, ho dimostrato che i pretesi pentaioduri di arsenico e di antimonio accettati e descritti come composti definiti, ottenibili per fusione diretta degli elementi, in molti trattati di chimica inorganica anche tra i più reputati, quali quelli del Dammer <sup>(3)</sup>, del Moissan <sup>(4)</sup>, dell'Abegg <sup>(5)</sup> e del Gmelin-Kraut <sup>(6)</sup> (nei due ultimi con riserva), sono al contrario costituiti da semplici miscugli meccanici di iodio e dei corrispondenti triioduri. La ragione dell'errore in cui incorsero gli sperimentatori che considerarono questi pentaioduri come realmente esistenti ed ottenibili nel modo suddetto, va ricercata nel fatto che le concentrazioni delle miscele eutettiche fra i rispettivi triioduri e l'iodio non sono molto diverse da quelle dei pentaioduri stessi: per cui, tanto nella fusione quanto nella solidificazione di miscugli corrispondenti a questi ultimi, ciò che termometricamente si osserva con maggiore evidenza, e ciò che anzi a quel tempo fu preso solamente in considerazione, è l'arresto alla temperatura eutettica; perciò questa fu scambiata e determinata come temperatura di cambiamento di stato di composti puri ed unici, e come tale è riportata anche nelle Tabelle del Landolt <sup>(7)</sup>.

Siccome questi pentaioduri erano stati ottenuti unicamente per fusione, l'analisi termica è il metodo più adatto per decidere se l'arresto di temperatura si debba attribuire a qualcuno e a quale dei seguenti equilibri invariati che verosimilmente si prevedono in base alle teorie delle fasi, alla temperatura d'arresto suddetta:



e con tale metodo giunsi alle conclusioni esposte in principio.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Atti del R. Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti, LXX 2° (1911) 667 (adunanza ordinaria 26 marzo).

<sup>(3)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, II, 1°, 178 e 211.

<sup>(4)</sup> *Traité de chimie minérale*, I, 830; e II 33.

<sup>(5)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, III, 3°, 537 e 617.

<sup>(6)</sup> Handbuch d. anorg. Chemie, III, 2°, 765 e 506.

<sup>(7)</sup> Landolt's Tabellen, 3 Aufl., 269.

In seguito, ho ritenuto interessante estendere lo studio incominciato a tutto il sistema ternario  $\text{As} + \text{Sb} + \text{I}$ , sia per riguardo alla natura stessa dei componenti, sia per la complessità dei fenomeni che in questo sistema si presentano, come ebbi ad accertare con alcune esperienze preliminari.

La recente comunicazione dei diagrammi di fusione di alcuni sistemi binari, fatta otto mesi dopo la mia all'Accademia delle Scienze di Amsterdam — e cioè nella seduta del 25 novembre 1911 — da H. T. Doornbosch<sup>(1)</sup>, della quale ora vengo a conoscenza per mezzo del Zentralblatt<sup>(2)</sup>, contiene fra gli altri sistemi, quelli da me studiati in precedenza: così che, mentre colle sue conferma in tal modo i risultati delle mie esperienze, mi fa ritenere opportuna la comunicazione delle ricerche da me eseguite sul sistema ternario  $\text{Sb} + \text{As} + \text{I}$ , del quale fu sino ad ora investigata completamente l'area  $\text{AsI}_3 + \text{SbI}_3 + \text{I}$  a cui si riferisce la presente Nota.

L'analisi termica delle miscele appartenenti a quest'area di concentrazioni fu eseguita con un termometro a mercurio, e le temperature furono corrette pel filo sporgente.

Gli elementi puri, provenienti in parte da Kahlbaum ed in parte da Erba, vennero pesati e mescolati accuratamente, allo scopo di evitare perdite per sublimazione, quando non si partì direttamente dai trioduri appositamente preparati.

Si evitò di far passare una corrente gassosa protettiva nella provetta delle fusioni, perchè le alterazioni che l'ossidazione può portare alla concentrazione e composizione delle miscele contenutevi quando essa sia ben chiusa col tappo portante il termometro, sono di gran lunga inferiori a quelle che si potrebbero avere per la perdita di vapori di iodio trascinati da una corrente gassosa protettiva, e nelle presenti ricerche sono addirittura trascurabili.

La quantità di sostanza che in generale servì all'esperienza fu di 8-10 grammi circa.

#### 1) Sistemi binari $\text{AsI}_3 + \text{I}$ e $\text{SbI}_3 + \text{I}$ .

I risultati che su tali sistemi binari ho già pubblicato (loc. cit.) sono riassunti nelle tabelle 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> e permettono la costruzione dei diagrammi binari che nella fig. 1 hanno per base rispettivamente il lato  $\text{AsI}_2 - \text{I}$  e  $\text{SbI}_2 - \text{I}$  del triangolo di concentrazioni studiate.

In entrambi i casi i due componenti sono miscibili in tutti i rapporti allo stato fuso, e sono completamente non miscibili allo stato cristallino. Non formano composti, ma semplici miscele, fra le quali l'eutettica ha nel

<sup>(1)</sup> Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk en Natk Afd 20 (1911), 516. (Seduta 25 novembre).

<sup>(2)</sup> Chemisches Zentralblatt, 1912, I, 1088.

primo caso la concentrazione di 15 % atomici di As e cristallizza a 71°.5; nel secondo, quella di 12.5 % di Sb e cristallizza a 80°. Il punto di fusione dato da B. E. Sloan (1) per  $\text{AsI}_3$  è di 70°; quello determinato da I. H. Pendleton (2) per  $\text{SbI}_3$  è 78°-79°.

Le ricerche di H. T. Doornbosch (loc. cit.) stabilirono queste temperature rispettivamente a 73°.5 e ad 80° ed alle concentrazioni di 15 % As e 11.8 % Sb.

### 2) Sistema pseudobinario $\text{SbI}_3 + \text{AsI}_3$ .

I triioduri d'antimonio e d'arsenico formano tra loro una serie continua di cristalli misti. I dati della tabella 3<sup>a</sup>, e meglio il diagramma binario che nella fig. 1 ha per base il lato  $\text{SbI}_3 - \text{AsI}_3$  del triangolo, mostrano che questo sistema appartiene al tipo III di Roozeboom (3), presenta cioè un minimo nelle curve di equilibrio tra fase liquida e fase cristallina. Tale minimo in questo caso si trova a circa 17.5 % atomici di As, 75 di I e 7.5 di Sb: cioè a 70 % molecolari di  $\text{AsI}_3$  e 30 di  $\text{SbI}_3$  (secondo Doornbosch, al 69 %  $\text{AsI}_3$ ).

Il colore di tali soluzioni solide è aranciato bruno; l'aspetto vitreo e resinoso; sono fragili, ed ossidabili all'aria umida.

Fino alla temperatura ordinaria non subiscono alcuna trasformazione osservabile termicamente.

### 3) Miscela ternarie.

Furono studiate le miscele situate sulle sette sezioni del triangolo delle concentrazioni, che partendo dal vertice corrispondente allo iodio giungono alle concentrazioni 5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20 e 22,5 di arsenico lungo la linea che è luogo delle concentrazioni 75 % di iodio.

Esse non presentano, durante la cristallizzazione, arresti di temperatura, ma solo dei rallentamenti nella velocità di raffreddamento più o meno evidenti ma concordanti sufficientemente per le stesse concentrazioni a parità di condizioni sperimentali.

Le sovrafusioni si verificano raramente; le miscele ricche in  $\text{AsI}_3$  presentano il più delle volte tale fenomeno, a cui si rimedia facilmente colla semina di cristallini.

La tabella 4<sup>a</sup> contiene riassunti i risultati delle mie esperienze e la fig. 1 rappresenta coi punti segnati sul triangolo  $\text{AsI}_3 - \text{SbI}_3 - \text{I}$  le concentrazioni sperimentate.

(1) Chem. News 46 (1882) 194.

(2) Chem. News 48 (1883) 97.

(3) Zeitschr. phys. Chemie 30 (1899) 385.

Per dare un'idea chiara delle superficie di cristallizzazione primaria, in esso sono tracciate le isoterme che a questa si riferiscono, ricavate dai dati ottenuti.

Il campo risulta così evidentemente diviso dalle tre linee di minimo che dai punti eutectici E ed E<sub>1</sub> dei sistemi AsI<sub>3</sub> + I e SbI<sub>3</sub> + I, e dal punto di minimo M<sub>1</sub> del sistema SbI<sub>3</sub> + AsI<sub>3</sub>, vanno alla concentrazione di minimo ternaria M corrispondente a circa 85 % I, 6 Sb e 9 As, in tre aree

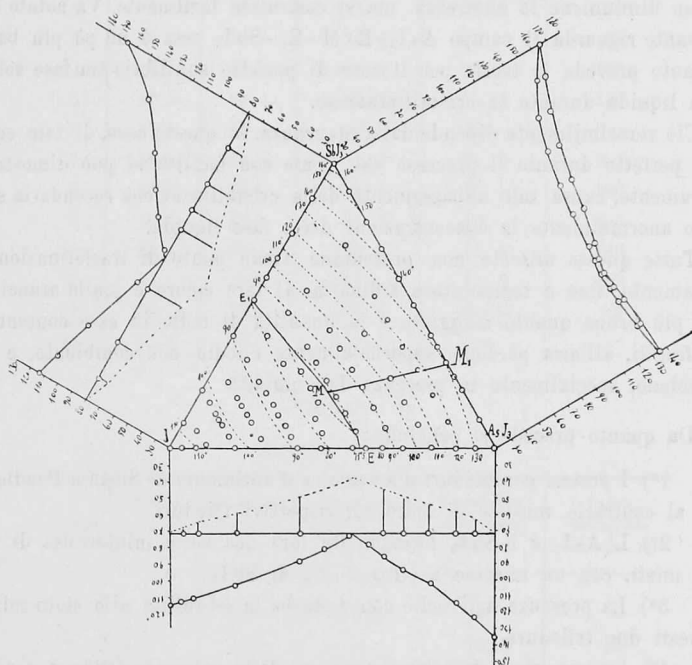


FIG. 1.

di concentrazioni a cui corrispondono tre diverse superficie di cristallizzazione primaria.

Nell'area E<sub>1</sub>-I-E-M-E<sub>1</sub> si ha la cristallizzazione primaria dell'iodio, durante la quale la concentrazione della massa fusa si sposta nella direzione delle rette che partendo dal vertice I passano per i punti corrispondenti alle concentrazioni iniziali, finchè non abbia raggiunto una concentrazione limite espressa dai punti d'incontro di tali rette colle linee di minimo E<sub>1</sub>M ed EM in cui incomincia la cristallizzazione secondaria delle soluzioni solide AsI<sub>3</sub> + SbI<sub>3</sub> che prosegue fino a completa eliminazione della fase liquida.



Nell'area  $M_1 - AsI_3 - E - M - M_1$  la cristallizzazione s'inizia col depositarsi delle soluzioni solide  $AsI_3 + SbI_3$  aventi concentrazioni in  $AsI_3$  più forti di quelle delle masse fuse con cui stanno in equilibrio; al contrario, nell'area  $M_1 - M - E_1 - SbI_3 - M_1$  cristallizzano quelle più ricche in  $SbI_3$  e lungo le linee di minimo  $M_1 M$  si depositano le soluzioni solide aventi concentrazioni identiche a quelle delle fasi liquide corrispondenti.

La superficie di cristallizzazione secondaria, che, come appare dall'esame delle tabelle, è sufficientemente determinata, non fu rappresentata nella figura per non diminuirne la chiarezza, ma si costruisce facilmente. Va notato che per quanto riguarda il campo  $AsI_3 - E - M - E_1 - SbI_3$  essa è un pò più bassa di quanto prevede la teoria per il caso di perfetto equilibrio tra fase solida e fase liquida durante la cristallizzazione.

Ciò verosimilmente dipende dalla mancanza, in questo caso, di tale equilibrio perfetto durante il processo che, come con facilità si può dimostrare teoricamente, causa tale abbassamento della cristallizzazione secondaria spostando anormalmente la concentrazione della fase liquida.

Tutte queste miscele non presentano alcun punto di trasformazione o smistamento, fino a temperatura ordinaria. Il loro colore è giallo aranciato, tanto più bruno quanto maggiore è la quantità di iodio in esse contenuto; sono fragili, all'aria perdono superficialmente l'iodio non combinato, e poi si ossidano, specialmente in presenza dell'umidità.

Da quanto precede si conclude:

1°) I pretesi pentaioduri d'arsenico e d'antimonio di Sloan e Pendleton sono, al contrario, miscele di iodio coi rispettivi triioduri.

2°) L' $AsI_3$  e l' $SbI_3$  formano fra loro una serie ininterrotta di cristalli misti, con un minimo a circa 30 % di  $SbI_3$ .

3°) La presenza dell'iodio non disturba la solubilità allo stato solido, di questi due triioduri.

4°) La superficie di cristallizzazione delle soluzioni solide a concentrazione in  $SbI_3$ , superiore a quelle della massa fusa con cui sono in equilibrio, è molto più estesa dell'altra.

TABELLA I.  
Sistema As I<sub>3</sub> + I.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	As	I			
1	0 —	100 —	114° 5	—	—
2	1 —	99 —	113 —	70° 5	32"
3	2 —	98 —	110. 5	71 —	73
4	5 —	95 —	104. 5	71. 5	123
5	10 —	90 —	89. 5	71. 5	186
6	12 —	88 —	82 —	72 —	(*)?
7	14 —	86 —	76. 5	71. 5	(*)?
8	16'66	83.4	86. 5	71. 5	266
9	18 —	82 —	94. 5	72 —	208
10	20 —	80 —	102 —	71. 5	166
11	22 —	78 —	115 —	71. 5	140
12	23. 5	76.5	123 —	71 —	89
13	25 —	75 —	135. 5	—	—

TABELLA II.  
Sistema Sb I<sub>3</sub> + I.

Numero	Composizione percentuale		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura dell'arresto eutectico	Durata dell'arresto eutectico (1)
	Sb	I			
1	0 —	100 —	114° 5	—	—
2	2 —	98 —	109 —	79. 5	48"
3	5 —	95 —	102. 5	80 —	149
4	10 —	90 —	88 —	80 —	380
5	13 —	87 —	83. 5	80 —	(*)?
6	15 —	85 —	94. 5	79. 5	402
7	16.66	83.84	106 —	80 —	339
8	19 —	81 —	119. 5	80 —	258
9	22 —	78 —	137 —	80 —	170
10	25 —	75 —	165 —	—	—

(1) Le durate degli arresti eutectici sono sempre riferite ad una massa di 20 grammi.

(\*) A queste concentrazioni è impossibile distinguere nettamente la durata della cristallizzazione eutectica da quella della cristallizzazione totale, poichè l'inizio e la fine della cristallizzazione sono troppo vicini. Dalle durate totali si deduce però in modo sicuro che il massimo dell'arresto deve corrispondere alla concentrazione di circa 15 As.

TABELLA III.  
Sistema pseudobinario  $SbI_3 + AsI_3$ .

Numero	Concentrazioni atomiche per cento			Inizio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Ampiezza dell'intervallo di cristallizzazione in gradi
	As	Sb	I			
1	0	25 —	75 —	165°	—	—
2	2.5	22.5	75 —	157 —	150°	7 —
3	5 —	20 —	75 —	147.5	140 —	7.5
4	7.5	17.5	75 —	143 —	136 —	7 —
5	10 —	15 —	75 —	141 —	134 —	7 —
6	12.5	12.5	75 —	140 —	133 —	7 —
7	15 —	10 —	75 —	135 —	130 —	6 —
8	16.25	8.75	75 —	132 —	128 —	6 —
9	17.5	7.5	75 —	130 —	128 —	4 —
10	18.75	6.25	75 —	131 —	128 —	2 —
11	20 —	5 —	75 —	132 —	129 —	3 —
12	22.5	2.5	75 —	133.5	130 —	3.5
13	25 —	0	75 —	135.5	—	—

TABELLA IV.  
Miscele ternarie.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
SEZIONE I.					
1	5 —	20 —	75 —	147° 5	140°
2	4.5	18 —	77.5	133 —	78
3	3.5	14 —	82.5	105 —	74
4	3 —	12 —	85 —	89 —	73
5	2.5	10 —	87.5	80 —	74
6	2 —	8 —	90 —	89.5	74
7	1.5	6 —	92.5	96.5	74
SEZIONE II.					
8	10	15 —	75 —	141°	134°
9	9	13.5	77.5	129 —	73
10	7	10.5	82.5	100 —	71
11	6	9 —	85 —	81 —	69
12	5	7.5	87.5	79.5	70
13	4	6 —	90 —	88.5	71
14	3	4.5	92.5	96 —	70
15	2	3 —	95 —	103 —	71
SEZIONE III.					
16	12.5	12.5	75 —	140°	133°
17	11.25	11.25	77.5	124 —	68
18	10 —	10 —	80 —	109.5	67
19	8.75	8.75	82.5	95 —	68
20	7.5	7.5	85 —	71 —	67
21	6.75	6.75	86.5	70 —	68
22	5 —	5 —	90 —	88 —	68
23	3.75	3.75	92.5	95 —	68
24	2.5	2.5	95 —	103 —	69
25	1.25	1.25	97.5	108 —	70



Segue: TABELLA IV.

Numero	Percentuali atomiche			Cristallizzazione	
	As	Sb	I	primaria	secondaria
SEZIONE IV.					
26	15 —	10 —	75 —	138°	132°
27	13. 5	9 —	77. 5	121. 5	68
28	10. 5	7 —	82. 5	90 —	67
29	9 —	6 —	85 —	68. 5	66
30	8 —	5. 5	86. 5	70. 5	66
31	6 —	4 —	90 —	88. 5	67
32	4. 5	3 —	92. 5	95. 5	66
33	3 —	2 —	95 —	103. 5	67
SEZIONE V.					
34	17. 5	7. 5	75 —	130°	128°
35	15.75	6.75	77. 5	116 —	69
36	14 —	6 —	80 —	102 —	68
37	12.25	5.25	82. 5	87 —	69
38	10. 5	4. 5	85 —	69 —	67
39	8. 5	4 —	86. 5	71 —	68
40	7 —	3 —	90 —	88 —	69
41	5.25	2.25	92. 5	95. 5	69
SEZIONE VI.					
42	20	5 —	75 —	131°	128°
43	18	4. 5	77. 5	117 —	69
44	16	4 —	80 —	102 —	67
45	14	3. 5	82. 5	87 —	69
46	12	3 —	85 —	69 —	67
47	10	2. 5	87. 5	79 —	68
48	8	2 —	90 —	88 —	69
49	4	1 —	95 —	103 —	69
SEZIONE VII.					
50	22. 5	2. 5	75 —	132°. 5	130°
51	20.25	2.25	77. 5	119. 5	70
52	18 —	2 —	80 —	103 —	69
53	17.75	1.75	82. 5	88. 5	70
54	13. 5	1.50	85 —	70 —	70
55	11.25	1.25	87. 5	79. 5	68
56	9 —	1 —	90 —	88. 5	70
57	6.75	0.75	92. 5	96 —	70
58	2.25	0.25	97. 5	109 —	71