

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

dove C_1, C_2, C_3, C_4 sono costanti arbitrarie. Le (26) sono gli integrali del sistema (18), che in tal modo possiamo conoscere con sole operazioni di quadratura
c. d. d.

CASI PARTICOLARI. — Esaminiamo ora due casi particolari di grande importanza del teorema dimostrato:

Caso I: $a = 0$.

Includendo la costante b nella funzione $\varphi(\vartheta)$, vediamo che l'equazioni differenziali del moto di un punto sottoposto a forza centrale sono integrabili, tutte le volte che la forza F ha la forma $F = \frac{\varphi(\vartheta)}{r^2}$. È questo precisamente il risultato del Jacobi, che si enuncia affermando la risolubilità del problema del moto centrale, quando F è un'espressione omogenea di grado -2 nelle coordinate xy (Jacobi, loc. cit.).

Caso II. $\varphi(\vartheta) = \text{costante}$.

La forza F è allora data dall'espressione $F = \frac{C}{r^2(at + b)}$, dove c è una costante; l'equazioni sono ancora integrabili. È questo il risultato del Mestschersky (Mestschersky, loc. cit.).

Riepilogando: i due teoremi, dovuti al Jacobi e al Mestschersky sopra l'integrabilità delle equazioni della meccanica, benchè a prima vista differentissimi, non sono altro che casi particolari dell'unico teorema da me ora dato, il quale li comprende e li racchiude ambedue, ed ha un'estensione assai più generale.

Chimica-fisica. — *Sulla tendenza a combinarsi fra alogenuri e fosfati dello stesso metallo. - I. Cloruri e fosfati alcalini* ⁽¹⁾.
Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Il diverso comportamento dei cloruri e dei fluoruri alcalini verso i solfati, e l'interesse che può presentare per molti composti che si trovano in natura, m'hanno indotto a studiare termicamente il comportamento dei cloruri e dei fluoruri verso i fosfati dello stesso metallo.

Infatti le coppie cloruro potassico - solfato potassico, studiata da Jänecke ⁽³⁾, e cloruro sodico - solfato sodico, studiata da Jänecke e da Wolters ⁽⁴⁾, non

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

⁽³⁾ Zeit. f. phys. Ch., 64, 343 (1908).

⁽⁴⁾ N. Jahrb. f. Min. u. Geol. B. B., 30, 57 (1910).

danno alcun composto. Al contrario, Karandéeff⁽¹⁾ trovò che il fluoruro e il solfato potassico danno un composto molecola a molecola, e un composto corrispondente fu trovato da Wolters tra il fluoruro e il solfato sodico.

Questa diversa capacità a dare composti con i solfati, riscontrata nei cloruri e nei fluoruri alcalini, segna un rilevante distacco tra le proprietà dei derivati del cloro e del fluoro.

In questo lavoro ho voluto studiare come esso si mantiene rispetto ad altri sali, e precisamente verso i fosfati. Questi sali assumono un'importanza speciale, come ho accennato, oltre che dal punto di vista chimico, anche da quello mineralogico.

In questa Nota sono riferite le esperienze tra il cloruro potassico e i fosfati di potassio: e precisamente il meta-, il piro- e l'orto-fosfato.

Nella letteratura chimica non sono descritti composti tra cloruri e fosfati, nè allo stato anidro, nè allo stato idrato. Le esperienze furono eseguite sui sali di potassio, perchè questi, a differenza dei sodici, danno tutti, solidificando, masse cristalline.

Le esperienze vennero condotte fondendo le miscele saline in crogiuolo di platino, in forno a resistenza di filo di nichel; le temperature vennero lette con la pila termo-elettrica platino-platino-rodio.

I sali adoperati avevano i seguenti punti di fusione e di trasformazione:

KCl	fusione a	774°	trasformazione a	—
KPO ₃	"	798°	"	450°
K ₄ P ₂ O ₇	"	1090°	"	278°
K ₃ PO ₄	"	1340°	"	—

Parravano e Calcagni⁽²⁾ diedero il punto di fusione del metafosfato a 823°; van Klooster⁽³⁾ a 810°. Il punto di fusione trovato da me è alquanto inferiore a quello dei suddetti autori: in tre prodotti diversi esso variava da 794 a 798°.

In accordo con il punto di fusione dato da Parravano e Calcagni (1092°) è il punto di fusione del pirofosfato.

Il punto di trasformazione di questi due sali non era stato dato dai detti autori.

Il punto di fusione dell'ortofosfato non era noto; esso venne fuso in forno Heraeus a resistenza di platino: il suo punto di fusione però non risulta molto netto, anche le per difficoltà di condizioni d'esperienza a tempera-

(¹) Zentr. f. Min. u. Geol., 1909, 728.

(²) Zeit. f. an. Ch., 65, 1 (1910).

(³) Zeit. f. an. Ch., 69, 122 (1911).

ture si elevate, ed ha un valore approssimativo. Questo sale, fino a 200°, non mostra termicamente alcun punto di trasformazione.

1). KCl — KPO₃

I punti di fusione del cloruro e del metafosfato giacciono a temperature assai prossime (774° e 798°) e vengono abbassati per aggiunta dell'altro sale. L'abbassamento del punto di fusione del metafosfato è però assai più forte che non quello del cloruro, cosicchè la curva di cristallizzazione è costituita di due rami che s'incontrano in un punto eutettico (620°), a circa 80 % mol. KPO₃.

TABELLA 1^a.

% molecolare KPO ₃	% in peso KPO ₃	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	774°	—	—
10	14,96	754	—	—
20	28,36	740	608	30
30	40,50	735	614	60
40	51,36	720	612	90
50	61,30	708	618	90
60	70,38	678	615	110
65	74,63	670	617	110
70	78,75	656	620	140
75	82,61	?	620	140
80	86,27	—	620	160
85	89,98	662	618	80
90	93,44	698	615	30
95	96,78	744	—	—
100	100,00	798	—	—

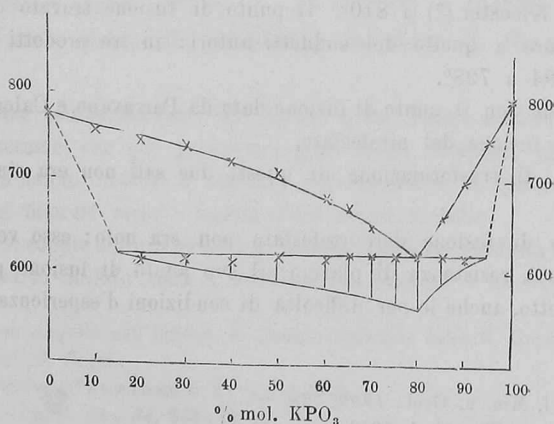


Fig. 1: KCl — KPO₃

Le miscele da 20 a 90 % mol. KPO_3 , nella solidificazione, mostrano un arresto eutettico intorno a 620° . Questo arresto non si osserva nelle miscele contenenti 10 e 95 % mol. KPO_3 ; probabilmente, i due sali, in queste concentrazioni, sono solubili allo stato solido, a quella temperatura.

Il punto di trasformazione del metafosfato (450°) venne osservato a questa temperatura anche nelle miscele fino a 80 % mol. di cloruro; inoltre le miscele 35, 50, 70 % mol. seguite nel raffreddamento fino a 200° non mostrarono alcuna variazione termica provante la formazione di composti in seno alla massa solida.

Le esperienze eseguite mostrano che tra cloruro e metafosfato non si formano composti, e tra questi sali esiste solo una tendenza a dare soluzioni solide: verosimilmente questa solubilità è nulla a 450° , perchè il punto di trasformazione del metafosfato nelle miscele non differisce da quello del sale puro.

2). $KCl - K_4P_2O_7$

La curva di cristallizzazione primaria è costituita di due rami che si incontrano alla concentrazione eutettica di circa 15 % mol. $K_4P_2O_7$, alla temperatura di 735° . Tutte le varie miscele sperimentate mostrano, a questa temperatura, l'arresto eutettico.

Si deve però notare che nelle miscele ricche in pirofosfato, alle temperature cui si deve giungere per ottenere la fusione, parte del cloruro volatilizza, e le miscele quindi risultano più ricche in pirofosfato; ciò, peraltro, non influisce sull'andamento generale del sistema.

TABELLA 2^a.

% molecolare $K_4P_2O_7$	% in peso $K_4P_2O_7$	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	774°	—	—
5	18,92	758	724°	30
10	33,00	746	728	40
15	43,88	—	735	70
20	52,56	?	735	120
25	59,64	814	734	130
30	65,50	834	735	160
40	74,72	894	735	160
50	81,58	950	735	180
60	86,98	982	735	200
70	91,18	1005	735	110
85	96,16	1050	733	40
100	100,00	1090	—	—

Il punto di trasformazione del pirofosfato (278°) si mantiene a questa temperatura e fu notato anche nelle miscele a 80 % mol. di cloruro; per

le miscele a 30, 50, 70 % mol., la curva di raffreddamento venne determinata fino a 200°; anche in questo sistema non si notò alcuna variazione termica, all'infuori delle accennate.

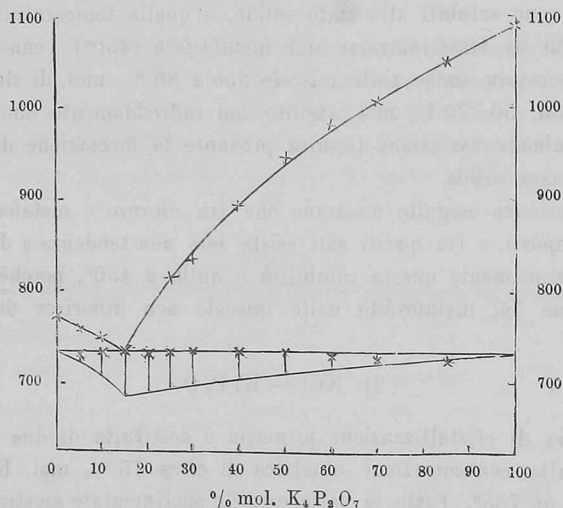


FIG. 2: KCl — $K_4P_2O_7$.

3). KCl — K_3PO_4

La distanza fra i due punti di fusione dei due sali, e sopra tutto la volatilità del cloruro potassico, non ha permesso di fare lo studio completo per questa coppia di sali.

Le miscele da 0 a 50 % mol. K_3PO_4 vennero studiate fondendole al solito in crogiuolo di platino. La curva di cristallizzazione primaria scende dapprima fino a 15 % mol. K_3PO_4 , cui corrisponde una temperatura minima di cristallizzazione di 720°; poi risale e a 50 % mol. l'inizio di cristallizzazione, è 970°. Queste miscele mostrano un arresto eutettico a circa 720°.

Nel riscaldamento, però, una parte di cloruro volatilizza, così che le miscele, anche per questa coppia, sono, alla solidificazione, più ricche in fosfato che non quelle da cui si era partiti: queste differenze non influiscono sul risultato finale.

Per le miscele contenenti più del 50 % mol. non fu possibile di raggiungere la fusione, a causa delle temperature elevate cui questa avviene e delle forti perdite in cloruro che si hanno scaldando la massa in crogiuolo aperto. D'altra parte, non fu possibile di fondere le miscele in provetta di porcellana, in cui le perdite di cloruro sarebbero state molto minori, perchè il fosfato reagisce in parte con la porcellana, come risultò anche dalle temperature troppo basse osservate in qualche esperienza eseguita.

Si cercò di rimediare a queste difficoltà portando le miscele al 60, 70, 85 % mol. K_3PO_4 a 1000° - 1050° , e immergendo la pila termoelettrica nella massa pastosa. Anche queste miscele mostrarono il solo arresto alla temperatura eutettica.

TABELLA 3^a.

% molecolare K_3PO_4	% in peso K_3PO_4	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	774°	—	—
5	13,03	730	720°	30
10	24,02	735	720	110
15	33,43	—	720	220
20	41,60	?	718	210
25	48,70	795	716	180
30	54,97	830	716	160
40	65,50	888	712	120
50	74,00	970	714	110
60	81,03	?	709	80
70	86,95	?	710	70
85	94,16	?	710	30
100	100,00	1340	—	—

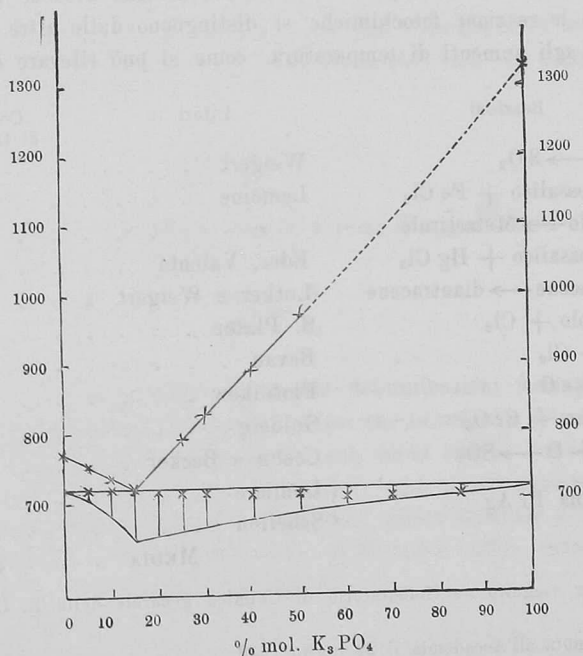


Fig. 3: $KCl - K_3PO_4$

Come è già stato detto, l'ortofosfato non mostra alcun punto di trasformazione visibile. Anche per questa coppia di sali, per le miscele a 30, 50, 70 % mol. non vennero osservate ulteriori variazioni termiche fino a 200°.

Dal complesso di esperienze che fu possibile eseguire risulta che anche il cloruro e il fosfato non sono miscibili allo stato solido, nè formano composti.

Le esperienze riferite nella presente Nota mostrano che il cloruro potassico non forma composti con il metafosfato, il pirofosfato, e l'ortofosfato.

In una prossima Nota verranno esposte le esperienze tra il fluoruro potassico e i fosfati corrispondenti.

Chimica. — I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e G. TABELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Una delle costanti che meglio caratterizzano le reazioni chimiche è il coefficiente di temperatura della velocità di reazione, cioè l'incremento che in questa si osserva aumentando la temperatura di dieci gradi, a parità delle altre condizioni. Tale incremento è in generale notevole, talchè si osserva che un simile spostamento di temperatura raddoppia o triplica la velocità di reazione in tutti quei casi in cui il fenomeno avviene nell'oscurità. Per contro le reazioni fotochimiche si distinguono dalle altre per la poca sensibilità agli aumenti di temperatura, come si può rilevare dai seguenti esempi ⁽³⁾:

Reazioni	Autori	Coefficiente di temperatura
$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	Weigert	1,07
Ac. ossalico + Fe Cl_3	Lemoine	1,02
Stirololo \rightarrow Metastirololo	"	1,34
Ac. ossalico + Hg Cl_2	Eder, Valenta	1,19
Antracene \rightarrow diantracene	Luther e Weigert	1,21
Benzolo + Cl_2	S. Plator	1,05
H_2 + Cl_2	Bevan	1,21
2HI + O	Plotnikow	1,39
Chinina + Cr O_3	Goldeberg	1,04
SO_2 + $\text{O} \rightarrow \text{SO}_3$	Coehn e Becker	1,20
Gelatina Br Ag	{ Lumière	1,03
	{ Schellen	1,00
	MEDIA	1,14

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1912.

⁽³⁾ Benrath, Lehrbuch der Photochemie, 1912.