

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

Chimica. — *Solfati anidri* (1). Nota V di G. CALCAGNI e D. MAROTTA, presentata dal Socio E. PATERNO (2).

Già da molto tempo è noto che il solfato di piombo forma con i solfati di potassio e ammonio i sali doppi: $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ e $(NH_4)_2SO_4 \cdot PbSO_4$.

Il sale d'ammonio fu preparato per la prima volta da F. Wöhler e Litton (3) precipitando una soluzione di acetato di piombo con acido solforico in eccesso e neutralizzando con ammoniaca fino a che si otteneva una soluzione limpida per riscaldamento. Gli stessi autori ne stabilirono anche alcune proprietà e la composizione: si decompone con l'acqua; riscaldato direttamente sulla fiamma, si sublima $(NH_4)_2SO_4$, restando il solfato di piombo. In seguito A. Ditte (4) l'ottenne sciogliendo $PbSO_4$ in soluzione di NH_3 o di NH_4Cl ; M. Barre (5) infine ne studiò il campo di esistenza e la sua stabilità in presenza di $(NH_4)_2SO_4$ tra le temperature di 0° e 100° .

Il sale di potassio $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ fu ottenuto per la prima volta da M. Becquerel (6) e poi da A. Ditte (loc. cit.) bollendo $PbSO_4$ o trattando separatamente con $PbSO_4$ le soluzioni di KCl e $KClO_3$. Anche di questo sale M. Barre (loc. cit.) studiò il campo di esistenza e la stabilità tra 0° e 100° .

È da notarsi che A. Ditte e successivamente M. Barre, ciascuno nelle proprie condizioni sperimentali, non sono riusciti ad ottenere con Na_2SO_4 nè un corrispondente solfato doppio, nè un altro di tipo diverso.

Noi abbiamo voluto vedere come si comportassero reciprocamente, nelle condizioni in cui si svolge l'analisi termica, i solfati alcalini di Li , Na e K con $PbSO_4$.

Il solfato di piombo, come è noto, si trova in natura cristallizzato (anglesite) in cristalli rombici isomorfo con lo spato pesante, con la celestina, con l'aragonite e con Na_2SO_4 e K_2SO_4 , ma non con Li_2SO_4 ; però si può anche trovare cristallizzato nel sistema monoclinico (sardinian).

Il punto di fusione del solfato di piombo fu trovato da W. Ramsay ed Eumorfopoulos (7) a 937° . R. Schenck e W. Rassback (8), nella descri-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico della Sanità di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 10 agosto 1912.

(3) Ann. der Ch., 43, 126 (1842).

(4) Ann. Chim. et Phys. (5), 14, 190 (1878).

(5) Compt. Rend. d. l'Acad. des sciences, 149, 292.

(6) Compt. Rend. d. l'Acad. des sciences, 63, 1 (1866).

(7) Ber. d. ch. Gesel., 41, 2919, 1908.

(8) Phil. Mag. 41, 360.

zione del sistema $PbSO_4 - PbO$ dicono di non aver osservato fusione di $PbSO_4$ fino a circa 1000° , ma soltanto un rammollimento della massa (sintern) a 950° con un punto di fermata, il quale non subiva abbassamenti per aggiunta di PbO , anzi si manifestava più netto fino al 40% di ossido. Quindi il punto di fusione dato da Ramsay ed Eumorfopoulos deve essere stato scambiato con quest'ultimo, e la differenza di temperatura si deve probabilmente ad una parziale decomposizione della massa. Secondo Schenck e Rassbach, il punto di fusione di $PbSO_4$ dovrebbe stare invece al di sopra di 1100° ; essi hanno notato inoltre un punto di trasformazione enantropica a 850° , che hanno ritrovato anche nelle masse fuse più ricche in piombo.

Bousingault d'altra parte ⁽¹⁾ dice che $PbSO_4$ al rosso-scuro perde tutto l' SO_3 .

Noi invece crediamo di poter sicuramente affermare che il punto di fusione di $PbSO_4$ sitro va a $1000-1010^\circ$ pel fatto che nei tre diagrammi qui descritti, per estrapolazione di due o più punti, appartenenti a miscugli, che per il loro basso punto di fusione non avevano sicuramente subito alcuna alterazione nella composizione, si è condotti a questa temperatura. Inoltre abbiamo descritto curve di riscaldamento e di raffreddamento del $PbSO_4$ puro, e abbiamo osservato un effetto termico notevolissimo, sia riscaldando sia raffreddando a circa 850° , corrispondente alla trasformazione su accennata allo stato solido, a 950° circa un rammollimento (sintern) della massa, che assumeva un vero stato ceroso; infine a $1000-1010^\circ$ una fusione con immediata e rapida decomposizione. Sulle curve descritte, certamente, non si poteva osservare a $1000-1010^\circ$ una fermata corrispondente alla fusione anzidetta per la decomposizione immediata e poi perchè la pinza era nell'interno della massa, mentre sono gli strati esterni quelli che subiscono primi gli effetti del calore; quindi non vi era il tempo sufficiente per la manifestazione del fenomeno.

Il punto di fermata a 950° non l'abbiamo sempre ritrovato nei miscugli, perchè oltrepassavamo questa temperatura solo in quelli per i quali era indispensabile per la determinazione del primo punto di separazione di sostanza solida; negli altri, e tra questi vi sono specialmente i più ricchi in $PbSO_4$, abbiamo cercato di raggiungere solo la temperatura alla quale si otteneva una massa liquida omogenea e trasparente, appunto per evitare un'eventuale decomposizione. Al contrario, in tutti e tre i sistemi ci è stato facile di ritrovare nelle singole masse il punto di trasformazione a 850° fino ad una discreta concentrazione di solfato alcalino.

La misura della temperatura si faceva con una pinza Pt/Pt + R4 e con un comune pirometro Siemens e Halske; la lettura si faceva ogni 30". In queste condizioni, non avendo potuto adoperare il pirometro registratore

⁽¹⁾ Ann. der Chim. phys. (4), 12, 426, 1867.

come nei precedenti lavori, non ci è stato facile di stabilire gli effetti termici corrispondenti alla decomposizione delle soluzioni solide: anzi, per qualche miscuglio che l'avrebbe dovuto presentare nelle vicinanze della trasformazione del solfato alcalino, ci è stato impossibile.

Nella fusione dei miscugli, per essere sicuri che non si verificasse decomposizione di PbSO_4 , si ricorse all'espedito di fondere prima il solfato alcalino e di aggiungervi poi il solfato di piombo agitando continuamente; se così facendo non si otteneva subito un liquido limpido, si riscaldava accuratamente e lentamente. Solo a questo modo è stato possibile l'esame di quei miscugli il cui punto di fusione è al di sopra di 1000° , ed è stato possibile di arrivare fino alla concentrazione 20% di solfato alcalino.

Sistema Li_2SO_4 - PbSO_4 .

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

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso	PbSO_4 % in peso	Mol. % di Li_2SO_4	Mol. % di PbSO_4	Temperatura iniziale di cristallizza- zione	Temperatura eutettica	Lunghezza della fiamma eutettica in mm.	Temperatura di trasforma- zione di Li_2SO_4	Lunghezza della fiamma di trasforma- zione in mm.	Temperatura di trasforma- zione di PbSO_4
100	0	100	0	856°	—	—	585°	18	—
95	5	98,12	1,88	841	638°	2	585	17	—
90	10	96,12	3,88	816	638	3	585	15	—
85	15	93,98	6,02	786	638	4	585	—	841°
80	20	91,67	8,33	759	638	5	585	14	—
75	25	89,20	10,80	729	638	7	585	12	861
70	30	86,26	13,74	706	638	—	585	—	836
65	35	83,64	16,36	676	638	—	585	—	856
60	40	80,50	19,50	656	638	11	585	10	861
58	42	79,17	20,83	649	638	12	585	—	856
55	45	77,05	22,95	646	638	13	585	9	—
53	47	75,64	24,34	—	638	14	575	9	856
50	50	73,35	26,65	659	638	—	585	—	841
45	55	68,75	31,25	696	643	8	580	—	—
40	60	64,78	35,22	726	638	7	585	—	856
35	65	59,72	40,28	766	638	6	585	—	836
30	70	54,12	45,88	799	643?	—	585	—	836
25	75	47,85	52,15	826	638	5	585	5	—
20	80	40,77	59,23	841	638	—	585	4	—
0	100	0	100	(1005)	—	—	—	—	856

Il solfato di litio si comporta con il solfato di piombo come con quelli alcalino-terrosi; esso non forma nessun composto. Il suo punto di fusione si abbassa successivamente in modo molto regolare per aggiunta del PbSO_4 fino al punto eutettico corrispondente alle concentrazioni 53% Li_2SO_4 e 47% PbSO_4 e alla temperatura di 638° . Da questo punto la temperatura

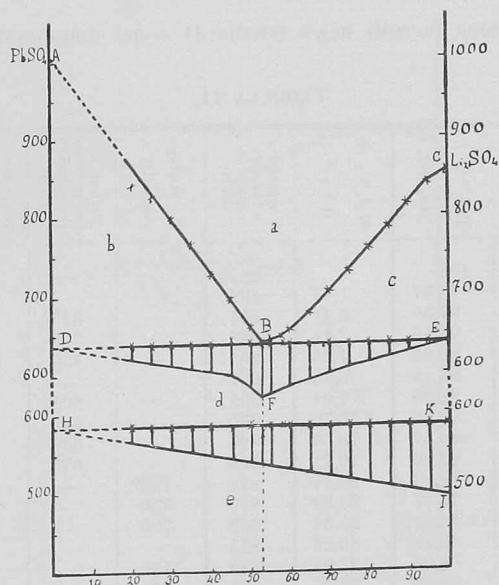


FIG. 1.

di fusione dei miscugli successivi si innalza regolarmente fino alla temperatura di fusione di PbSO_4 . La curva di fusione quindi risulta dei due rami AB e BC quasi rettilinei. Il punto eutettico compare quasi certamente alla stessa temperatura, e si ritrova in tutti i miscugli possibili; lo stesso avviene per il notevolissimo effetto termico nel punto di trasformazione di Li_2SO_4 , la cui fermata si fa continuamente più breve da Li_2SO_4 puro a PbSO_4 . Il punto di trasformazione del solfato di piombo compare quasi sempre alla temperatura di curva 856° e quasi in tutti i miscugli.

Il diagramma quindi risulta delle seguenti parti:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra PbSO_4 primario e la fase liquida;
- c) " " " Li_2SO_4 " " "
- d) " d'esistenza della fase solida;
- e) " " di $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-PbSO}_4$.

Sistema Na₂SO₄-PbSO₄.

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

TABELLA II.

Na ₂ SO ₄ % in peso	PbSO ₄ % in peso	Mol. % di Na ₂ SO ₄	Mol. % di PbSO ₄	Temperatura iniziale di cristallizza- zione	Temperatura eutettica	Temper. di decomposizione delle soluzioni solide	Temperatura di trasforma- zione di Na ₂ SO ₄	Temperatura di trasforma- zione di PbSO ₄
100	0	100	0	887°	—	—	235°	—
97	3	98,57	1,47	892	—	—	225	—
95	5	97,59	2,41	895	—	325°	225	—
93	7	96,59	3,41	900	—	365	225	—
90	10	95,05	4,95	905	—	435	225	—
87	13	93,45	6,55	907	—	—	225	—
85	15	92,36	7,64	905	—	505	225	—
80	20	89,50	10,50	900	—	565	225	—
75	25	86,47	13,53	897	—	620	225	—
70	30	83,26	16,74	890	—	675	225	851°
65	35	79,83	20,17	878	735°	—	225	—
60	40	76,17	23,83	870	730	—	225	856
58	42	74,64	25,36	862	730	—	225	—
52	48	69,78	30,22	845	—	—	225	—
50	50	68,06	31,94	840	750	—	225	846
48	52	66,29	33,71	825	750	—	225	—
45	55	63,02	36,98	805	735	—	225	851
40	60	58,69	41,31	778	735	—	225	846
37	63	55,59	44,41	755	—	—	225	846
35	65	53,43	46,57	—	735	—	225	846
32	68	50,08	49,92	757	735	—	225	851
30	70	47,73	52,27	770	735	—	225	—
25	75	41,54	58,46	810	735	—	225	846
20	80	34,76	65,24	845	735	—	225	846
0	100	—	100	(1000)	—	—	—	856

Questo diagramma ha una certa somiglianza con quello Na₂SO₄-BaSO₄. Vi è formazione di cristalli misti fino alla concentrazione 65 % Na₂SO₄, oltre questo punto si presenta alla temperatura di 735° un eutettico che va fino al PbSO₄ puro; questo si è dedotto dalla considerazione delle durate delle fermate. La composizione dell'eutettico è 35 % Na₂SO₄ e 65 % PbSO₄. Da questo punto parte il ramo rettilineo AB della curva di fusione che taglia l'asse delle temperature a 1000°; quindi questo sarebbe il punto di fusione di PbSO₄; nel precedente diagramma abbiamo trovato 1005°.

Nel campo dei cristalli misti ritroviamo qua un'altra volta un massimo non corrispondente a composto alle concentrazioni in peso 87 % Na₂SO₄ e 13 % PbSO₄; esso avrebbe la composizione in molecole 14 Na₂SO₄. PbSO₄, tipo che non si è mai riscontrato. Per esso valgono le considerazioni esposte nella Nota II (1).

(1) Rendic. Accad. Lincei, Classe scienze fis. e mat., vol. XXI, 438.

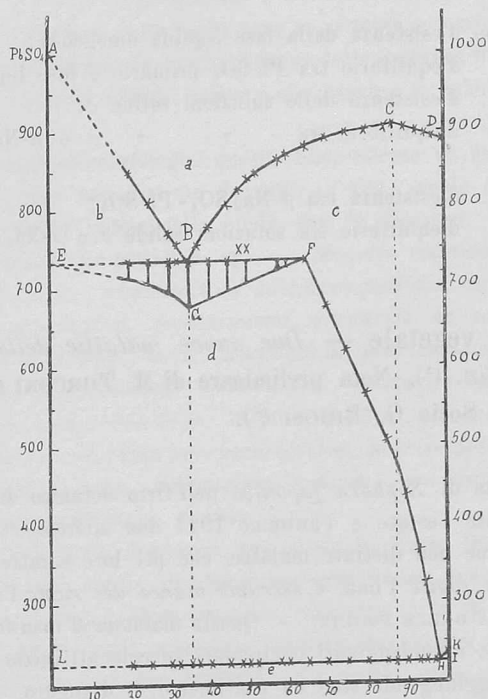


Fig. 2.

Questo è stato uno dei sistemi più noiosi, non solo per le tenuità degli effetti termici sia nei punti di trasformazione dei due solfati, sia nei punti di decomposizione delle soluzioni solide, ma anche perchè molto difficilmente si ottenevano curve regolari.

Lo stesso diagramma ha descritto Le Chatelier⁽¹⁾: ma esso differisce notevolmente dal nostro perchè presenta una piccola convessità simile ad un massimo appena sensibile, alla concentrazione di circa 50 % equivalenti di solfato di piombo, che secondo l'autore corrisponderebbe al composto $Na_2SO_4 \cdot PbSO_4$. Questo terzo ramo della curva di fusione noi non abbiamo punto riscontrato nel nostro caso. Ciò che si deve notare nel diagramma di Le Chatelier è che la temperatura di fusione di $PbSO_4$ è circa 1030°; essa non è indicata in nessuna tabella, ma si è dedotta dal disegno. Manca, come al solito, una descrizione dettagliata del sistema.

(¹) Ann. des Mines, serie 9^a, tomo 11, 209, 1897.

Il nostro diagramma quindi risulterebbe così costituito:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " d'equilibrio tra $PbSO_4$ primario e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide c ;
- d) " d'equilibrio tra " " c e $\alpha-Na_2SO_4 - PbSO_4$ solido;
- e) " d'esistenza tra $\beta-Na_2SO_4 - PbSO_4$;
- f) " d'equilibrio tra soluzioni solide c e $\beta-Na_2SO_4 - PbSO_4$.

Patologia vegetale — *Due nuove malattie della Sophora japonica* Sin. ⁽¹⁾. Nota preliminare di M. TURCONI e L. MAFFEI, presentata dal Socio G. BRIOSI ⁽²⁾.

Sopra piante di *Sophora japonica* nell'Orto botanico di Pavia si svilupparono durante l'estate e l'autunno 1911 due micromiceti parassiti che determinarono due ben distinte malattie che per i loro caratteri chiameremo *vaiolatura delle foglie* l'una, e *seccume bianco dei rami* l'altra.

VAIOLATURA DELLE FOGLIE. — Questa malattia si manifesta colla comparsa di macchie rotondeggianti o circolari, piccole all'inizio, che presto si ingrandiscono raggiungendo sino un centimetro di diametro.

Sulla pagina fogliare superiore tali macchie presentano un'areola centrale di color nocciola scuro circoscritta da una larga zona di color più chiaro, talora quasi bianchiccia. Nella pagina inferiore invece esse sono nerastre, colore dovuto ai numerosissimi organi di fruttificazione del fungo i quali compaiono assai presto ricoprendo tutta la macchia su cui sono spesso disposti come fitte striature nere e più o meno concentriche.

All'esame microscopico questi organi fruttiferi risultano costituiti da ife conidiofore fuoruscenti generalmente dagli stomi, isolate o riunite a due o tre insieme. Sono erette, bruno-olivacee, con parecchi setti trasversali in corrispondenza dei quali si formano restringimenti o strozzature in guisa che i conidiofori appaiono nodulosi, articolati, talvolta quasi torulosi. Misurano $40-80 \mu$ di lunghezza per $8-12 \mu$ di larghezza e portano all'apice i conidii. Questi, a completo sviluppo, sono ovali od ovato-globosi, largamente arrotondati o quasi appianati alle estremità così da assumere talora una forma pressochè cubica, e presentano numerose segmentazioni in vari sensi.

⁽¹⁾ Questo lavoro fu eseguito nell'Istituto botanico di Pavia e verrà pubblicato in esteso, corredato di tavola litografata, negli Atti dell'Istituto medesimo.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 20 luglio 1912.