

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

Ma le condizioni delle nostre esperienze sono troppo differenti da quelle di Nagaoka ed Honda — poichè, mentre essi lasciano liberamente dilatare il filo, noi lo costringiamo a mantenere invariata la sua lunghezza — per potere accettare senz'altro i loro coefficienti. È perfettamente ovvio anzi ritenere che, poichè nelle nostre condizioni la lunghezza del filo non varia, non varii nemmeno il valore di $k'' - k'$ che da essa principalmente dipende.

Il risultato adunque delle nostre esperienze preliminari, fatte coll'intento di ricercar quale fosse la tensione longitudinale generata nel nichel dal campo magnetico, e che ci porta a concludere che questa tensione è proporzionale al quadrato del campo, può ritenersi rientrare nella teoria del Kirchhoff.

Chimica. — *Soluzioni solide fra alogenuri di uno stesso elemento* (1). Nota I di G. B. BERNARDIS, presentata dal Corrisp. A. PIUTTI (2).

Allo scopo di contribuire allo studio delle relazioni d'affinità esistenti fra gli alogenuri di uno stesso elemento, studio a cui hanno già contribuito, fra le altre, le esperienze di Mönkemeyer (1) (N. Jahrb. f. Mineral.-Beilageband 22, 1-47, 1906) sugli alogenuri d'argento, di piombo, rame e tellurio; di Reinders (2) (Zeitschrift f. physik. Chemie, 32, 1900, pag. 494) sul bromuro e ioduro di mercurio; di W. Plato (3) (Z. f. physik. Ch., 58, 350-372) su quelli di alcuni metalli alcalini e alcalino-terrosi; di Padoa e Tribaldi (questi Rendiconti, 12, II, 158-66) fra cloruro e ioduro mercurico; di Ruff e Plato (Berichte der Deutsche Chem. Gesell., 36, 2357) pure sui composti alcalini ed alcalino-terrosi, e di Sandonnini (questi Rendiconti, 20, 1°, 172) sugli alogenuri di piombo, ho creduto interessante istituire una serie di ricerche sul comportamento che manifestano fra loro gli alogenuri del bismuto, antimonio, arsenico e fosforo, nel separarsi dalle loro miscele binarie fuse.

Impiegai a tale scopo il metodo dell'analisi termica che in questo genere di ricerche dà buoni risultati.

Le sostanze vennero da me preparate in laboratorio, partendo dagli elementi puri forniti dalla ditta A. Kahlbaum di Berlino. Anzitutto, furono sperimentati i sistemi binari: $SbCl_3-SbBr_3$; $SbBr_3-SbI_3$; ed $SbCl_3-SbI_3$, di cui tratto nella presente Nota.

Il tricoloruro d'antimonio fu preparato secondo il metodo di Hensgen (Rec. trav. chim. Pays Bas, 10, 301; C. B. 1891, 1°, 859) facendo passare una corrente di cloro puro e secco sopra dell'antimonio in pezzi, e distil-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Napoli.

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 agosto 1912.

lando il miscuglio di $SbCl_3$ ed $SbCl_5$ così ottenuto con dell'antimonio in polvere. Il tricloruro purificato per ripetuta distillazione in corrente di CO_2 si presenta in massa cristallina incolore igroscopica fondente a 72° , punto di fusione concordante a quello trovato da Capitaine (*J. prakt. Chem.* 18, 1839, 449; *J. Pharm.* 25, 1839, 516) e un po' inferiore a quello dato da Kopp, $73^\circ,2$ (*Ann.*, 95, 1855, 348).

Il tribromuro di antimonio fu ottenuto aggiungendo alla soluzione di una quantità calcolata di bromo in solfuro di carbonio, a piccole porzioni e raffreddando dell'antimonio finemente polverizzato, in piccolo eccesso fino a scomparsa della colorazione rossa. Evaporata la soluzione, il tribromuro venne purificato in correnti di CO_2 (Cooke, *Proc. Am. Acad.*, 13, 52 e 85; *J. B.*, 1877, 284; *Ber.*, 13, 1880, 951).

Il punto di fusione coincide con quello trovato da Cooke, cioè 93° , Mac Ivor (*Chem. N.* 29, 179) e Kopp (*Ann.*, 95, 1855, 352) lo trovarono corrispondente a 90° .

Il triioduro d'antimonio venne preparato analogamente al tribromuro aggiungendo ad una soluzione di iodio in solfuro di carbonio, mantenuta a leggera ebollizione, dell'antimonio polverizzato fino a scomparsa della colorazione violetta, e cristallizzando dal solfuro di carbonio il triioduro formatosi (Nickels, *J. Pharm.* [3] 41, 147). Il suo punto di fusione è a 165° , Cooke e Mac Ivor lo danno rispettivamente a 167° e $164^\circ,4$; Quercigh lo trovò pure a 165° (*Rendic. Accad. Lincei XXI*, 1°, 791).

Quantità complessive di circa 8 gr. di miscela vennero posti accuratamente a fusione completa in comuni provette di vetro, poste in bagno di sabbia, in modo che questa formasse tutto all'intorno uno strato di cm. 0,5 di spessore. Durante il raffreddamento furono fatte di 10 in 10 secondi le letture delle temperature, misurate con un termometro a mercurio esattamente controllato e diviso in mezzi gradi.

Sistema $SbCl_3$ — $SbBr_3$.

Le miscele appartenenti a questo sistema presentano tutte un intervallo di cristallizzazione non molto ampio. Le temperature di cristallizzazione iniziale variano col variare delle concentrazioni da quelle dei componenti puri a quella di 54° . Tutte subiscono delle soprafusioni considerevoli che raggiungono i 20° , la semina di cristallini serve ottimamente ad evitare il fenomeno.

Le masse solidificate si presentano cristalline, d'aspetto omogeneo, incolore, deliquescenti ed alterabili all'aria. La tabella I riassume i dati che si riferiscono a questo sistema e la fig. 1 ne rappresenta il diagramma temperatura-concentrazione.

Come si vede, il cloruro ed il bromuro di antimonio formano una serie ininterrotta di cristalli misti, con un minimo alla concentrazione di circa

30 % di SbCl_3 . Non può nascere il dubbio che per concentrazioni corrispondenti alla parte centrale del diagramma, si possa avere una lacuna nella miscibilità, poichè in tal caso si dovrebbe avere, alla fine della cristallizzazione, un arresto di temperatura (che specialmente per tali concentrazioni dovrebbe essere ben netto) in corrispondenza della formazione dell'equilibrio invariante.

Il diagramma di stato corrisponde quindi al tipo III di Roozeboom.

La minima temperatura a cui possono coesistere la fase solida e la fase liquida è di 54° .

Sistema SbBr_3 — SbI_3 .

Analogo a quello presentato dal sistema precedente, è il comportamento del sistema formato dall' SbBr_3 coll' SbI_3 . Anche qui si ha formazione di cristalli misti in tutti i rapporti, come si vede dai dati riportati nella tabella II e rappresentati graficamente nel diagramma della fig. 2.

L'intervallo di cristallizzazione è anche in questo caso breve, il minimo della curva si ha alla concentrazione dell' 85 % circa di SbBr_3 ed alla temperatura di 84° . Le soprafusioni sono in questo caso meno frequenti, e facilmente ovviabili; l'aspetto delle masse solidificate è cristallino, il colore rosso, che aumenta d'intensità col crescere del tenore in triioduro contenuti. Le masse solide lasciate all'aria si alterano.

Sistema SbCl_3 — SbI_3 .

Alcune delle miscele appartenenti a questo sistema e precisamente quelle comprese fra le concentrazioni 100 e 50 % di SbCl_3 presentano, durante il raffreddamento, dapprima un rallentamento nella velocità con cui questo si effettua, poi un arresto eutectico, quelle comprese fra il 50 e il 100 di SbI_3 presentano solo un rallentamento in corrispondenza all'inizio della cristallizzazione.

I dati ottenuti sono riportati nella tabella III e rappresentati come il solito nella fig. 3 e dimostrano che l' SbI_3 e l' SbCl_3 formano cristalli misti con lacuna. Come si vede anche dall'esame delle durate eutettiche, da miscele aventi concentrazioni comprese tra 55 % e 100 di SbI_3 , si separano soluzioni solide di SbCl_3 ed SbI_3 , nell'intervallo compreso tra 55 e 18 % di SbI_3 cristallizzano dapprima soluzioni solide di SbCl_3 in SbI_3 , le quali coll'abbassarsi della temperatura s'impoveriscono gradatamente di SbCl_3 , dimodochè alla temperatura eutectica ne sono affatto prive, e s'inizia la cristallizzazione dell' SbCl_3 puro, contemporaneamente a quella dell' SbI_3 rimasto nella fase liquida. Da miscele comprese fra 82 e 100 di SbCl_3 si ha la cristallizzazione iniziale di questo componente fino alla temperatura

eutettica, ove ha luogo anche quella dell' SbI_3 . La temperatura eutettica è di $41^{\circ},5$ e la concentrazione eutettica di circa 82% di SbCl_3 .

Le masse solidificate presentano un aspetto omogeneo di colore rosso che aumenta di intensità coll'aumentare della concentrazione dell' SbI_3 e sono alterabili all'aria, specialmente se umida.

A temperature inferiori, fino a 0° , non si potè osservare nella zona dei cristalli misti alcun effetto termico che desse indizio di trasformazione e smistamento allo stato solido.

In questo caso, conformemente alla regola di Tammann, si ha la formazione dei cristalli misti dalla parte del componente il cui punto di fusione è più elevato.

Dalla parte del tricloruro non si formano cristalli misti in proporzioni tali da esser messi in evidenza termicamente.

CONCLUSIONI.

1°. Il bromuro d'antimonio forma cristalli misti in tutti i rapporti tanto coll'ioduro quanto col cloruro, entrambe le curve di solidificazione appartengono al tipo III di Roozeboom.

2°. Il cloruro d'antimonio forma coll'ioduro cristalli misti in proporzioni limitate dalla parte dell'ioduro, fino alla concentrazione di circa 45% di SbCl_3 .

3°. Per l'antimonio si osserva che analogamente al caso presentato dagli alogenuri d'argento, di tallio e di rame studiati da Mönkemeyer, coll'aumentare della differenza fra il peso atomico degli alogeni che li costituiscono, diminuisce l'affinità omopolare fra i derivati. Difatti tanto il bromuro d'argento che quelli di tallio e di rame formano cristalli misti in tutti i rapporti coi rispettivi cloruri e ioduri, mentre questi ultimi formano coi cloruri corrispondenti soluzioni solide solo in proporzioni limitate.

TABELLA I.

Sistema $\text{Sb Cl}_3 - \text{Sb Br}_3$.

Numero	Concentrazioni molecolari		Principio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo di cristallizzazione
	Sb Cl_3	Sb Br_3			
1	100	—	73°	—	—
2	90	10	68.5	64°	4.5°
3	80	20	64.5	58.5	6.0
4	70	30	62	56.5	5.5
5	60	40	59.5	55.5	4.0
6	50	50	57	55	2.0
7	40	60	56	55	1.0
8	30	70	55	54	1.0
9	20	80	63	58	5.0
10	10	90	75	67	8.0
11	0	100	93	—	—

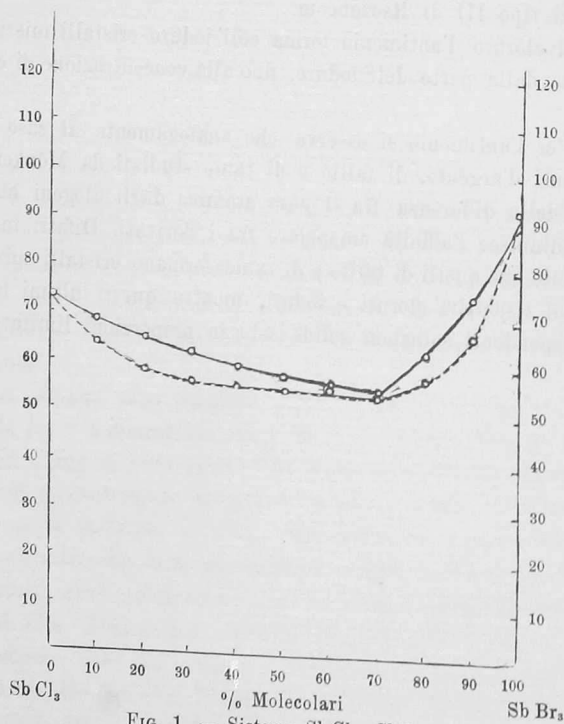


Fig. 1. — Sistema $\text{Sb Cl}_3 - \text{Sb Br}_3$.

TABELLA II.

Sistema $SbBr_3 - SbI_3$.

Numero	Concentrazioni molecolari		Principio della cristallizzazione	Fine della cristallizzazione	Intervallo di cristallizzazione
	$SbBr_3$	SbI_3			
1	100	0	93°	—	—
2	95	5	89.5	86°	3.5°
3	90	10	86	83	3.0
4	85	15	84.5	82	2.5
5	80	20	88	84	4.0
6	70	30	96	87	9.0
7	60	40	105.5	96	6.5
8	50	50	118	105	13.0
9	40	60	127.5	118	9.5
10	30	70	137	130	7.0
11	20	80	148	143	5.0
12	10	90	156.5	154	2.5
13	0	100	165	—	—

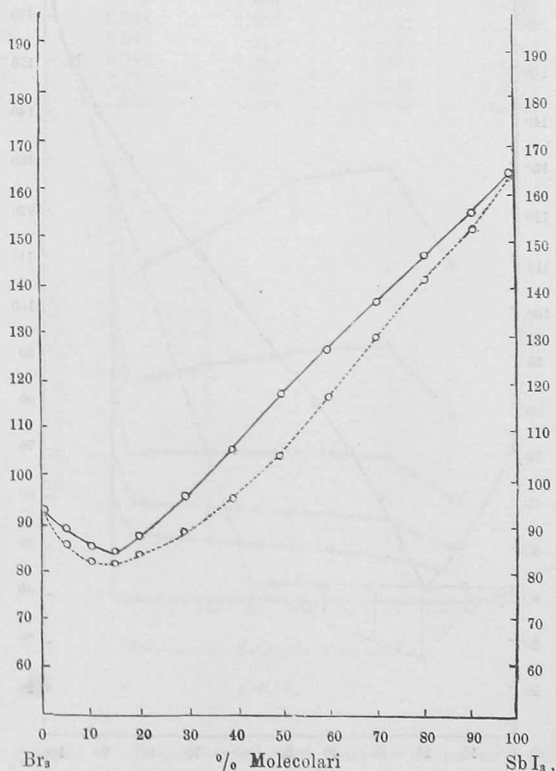


FIG. 2. — Sistema $SbBr_3 - SbI_3$.

TABELLA III. — Sistema $SbCl_3 - SbI_3$.

Numero	Concentrazioni molecolari		Principio della cristallizzazione	Temperatura Eutectica	Durata Eutectica
	$SbCl_3$	SbI_3			
1	100	0	73°	—	—
2	95	5	59.5	41.5°	20
3	90	10	50	41	40
4	80	20	42.5	41	150
5	70	30	42	41.5	100
6	60	40	78	41.5	40
7	50	50	89.5	40.5	20
8	40	60	103	—	—
9	30	70	116.5	—	—
10	20	80	129	—	—
11	10	90	145	—	—
12	0	100	165	—	—

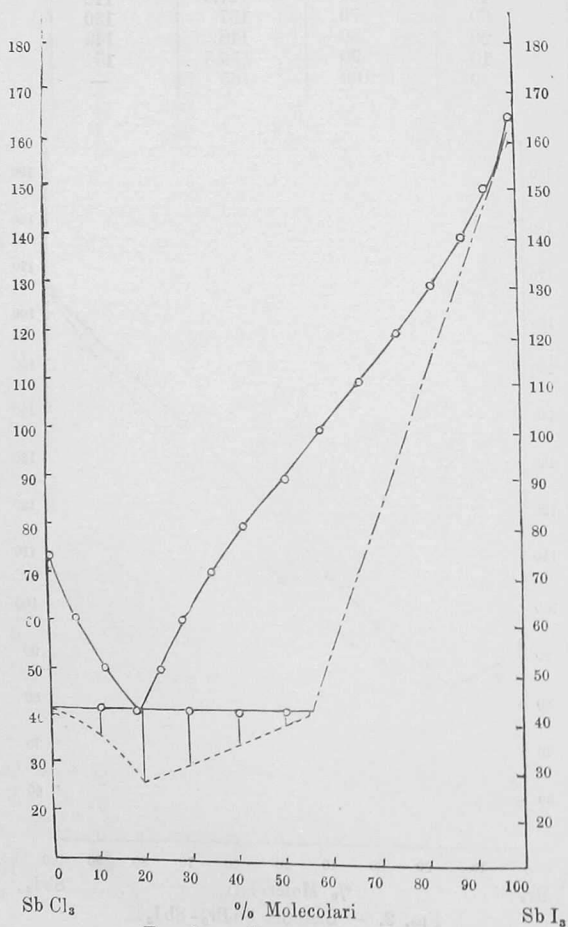


Fig. 3. — Sistema $SbCl_3 - SbI_3$.