

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

Nella unita tabella sono indicati i valori del coefficiente di Kaemtz, valori che quasi coincidono con quelli ottenuti in un precedente studio (1).

Indichiamo inoltre per ogni singolo mese la quantità che bisogna aggiungere (segno +) o togliere (segno -) alla temperatura diurna di Tripoli dedotta con ciascuna delle predette combinazioni, per ottenere la vera temperatura media diurna.

	G	F	M	A	M	G	L	A	S	O	N	D
$\frac{\text{Mass.} + \text{min.}}{2}$	0,0	+0,1	-0,1	-0,3	-0,4	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
(a) $\frac{M + m + 9^h + 21^h}{4}$	+0,2	+0,2	+0,1	-0,2	-0,4	-0,4	-0,3	-0,1	-0,1	0,0	+0,1	+0,2
(b) $\frac{8^h + 14^h + 22^h}{3}$	-0,1	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3	-0,2	-0,1	-0,1
K	0,51	0,51	0,50	0,46	0,45	0,46	0,47	0,49	0,49	0,49	0,49	0,50
$m + K(M - m)$	0,0	+0,1	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	+0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

E deduciamo come la combinazione $m + K(M - m)$ la combinazione $\frac{\text{Mass.} + \text{min.}}{2}$, e la combinazione $\frac{M + m + 9^h + 21^h}{4}$, sono quelle che danno

valori molto vicini al vero; e pertanto è consigliabile determinare la temperatura media diurna con la prima o con la seconda combinazione in quelle stazioni che si limiteranno a osservare i fenomeni una volta al giorno, e con la terza combinazione in quelle stazioni che osserveranno i fenomeni diverse volte al giorno.

Chimica-fisica. — *Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura* (2). Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (3).

Ho stimato non privo d'interesse studiare il comportamento ad alta temperatura tra due specie di sali di natura molto diversa, sia chimicamente, che cristallograficamente: i solfati e i carbonati.

Questi composti infatti sono derivati ossigenati dello zolfo e del carbonio al loro massimo grado di valenza; appartengono quindi a gruppi di-

(1) Eredia F. e Martinuzzi P., *Il clima di Tripoli di Barberia*. Annali dell'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica, vol. XXX, parte I, 1908. Roma 1909.

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

(3) Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

versi del sistema periodico e dal punto di vista chimico presentano molte e profonde differenze.

Cristallograficamente ne sarebbe difficile riassumere le molteplici varietà in cui si possono presentare, poichè gran parte di questi sali cristallizzano con un numero vario di molecole d'acqua di cristallizzazione in forme assai diverse, senza che nessuna relazione specifica esista, nè tra la forma cristallina, nè tra il grado di idratazione del solfato e del carbonato corrispondente.

A quanto ho potuto vedere finora non è stato affermato, nè provato, se tra i solfati e i carbonati esista isomorfismo, e in quale grado ⁽¹⁾: le diversità tra le due serie di sali, alle quali ho brevemente accennato, non sono sufficienti ad escluderlo, perchè sappiamo come possano esser isomorfi anche sali di natura chimica e cristallografica assai diversa, come i nitrati e i carbonati.

Naturalmente ad uno studio ad alta temperatura fra solfati e carbonati non possono prestarsi che i sali alcalini; gli altri carbonati in genere si scompongono per riscaldamento prima della fusione.

Ho stimato opportuno esaminare tutte le tre coppie costituite dai sali di Li, Na, K, che rappresentano i tipi dei metalli del primo gruppo.

Le Chatelier ⁽²⁾, di queste tre coppie aveva studiato in parte le temperature di cristallizzazione, ma dalle sue esperienze non risulta quali fenomeni avvengono nella solidificazione.

Le esperienze vennero eseguite fondendo le miscele in crogiolo di platino posto in forno a resistenza di nickel. La massa salina adoperata era generalmente di 15 gr.: in qualche caso dubbio venne adoperata una massa doppia.

Le temperature di solidificazione e di trasformazione dei singoli solfati e carbonati risultarono:

Li ₂ SO ₄	solidificazione a	860°	trasformazione a	578°
Na ₂ SO ₄	"	892°	"	238°
K ₂ SO ₄	"	1066°	"	583°
Li ₂ CO ₃	"	732°	"	—
Na ₂ CO ₃	"	854°	"	430°
K ₂ CO ₃	"	896°	"	405°;

queste temperature accostano con quelle trovate precedentemente da altri sperimentatori.

⁽¹⁾ Fels, Zeit. f. Krist., 36, 117 (1902), avrebbe trovato che esiste isogonismo tra alcuni acidi organici della serie aromatica contenenti i gruppi —SO₃H e —CO₂H e tra i loro i loro eteri: però lo stesso Fels, per cristallizzazione da soluzioni miste, e Bruni (*Feste Lösungen und Isomorphismus*, pag. 66 (1908)) per via crioscopica, trovarono che essi non formano soluzioni solide.

⁽²⁾ C. R., 118, 350, 709 (1894).

Il carbonato di litio non ha alcun punto di trasformazione visibile termicamente. I carbonati di sodio e di potassio mostrano al punto di trasformazione solo un lieve rallentamento di temperatura per una massa di 30 gr. Le temperature soprassegnate hanno quindi un valore approssimativo; Hüttner e Tammann ⁽¹⁾ diedero queste temperature di trasformazione a 450 e a 410°.

I. — SALI DI LITIO.

I punti di fusione del solfato e del carbonato vengono abbassati reciprocamente per aggiunta dell'altro sale. La curva di cristallizzazione primaria è costituita di due rami che s'incontrano alla concentrazione di 60% mol. Li_2SO_4 : a questa concentrazione corrisponde la minima temperatura di cristallizzazione iniziale, 540°, temperatura che, come vedremo, si trova come secondo arresto in molte miscele.

Il punto di trasformazione del solfato viene pure abbassato per aggiunta di carbonato: quest'ultimo quindi è, per lo meno in parte, solubile nel solfato anche nella fase solida. Questa solubilità però non è completa: il punto di trasformazione del solfato non continua ad abbassarsi con l'aumento in carbonato nelle miscele; per le concentrazioni superiori a 10% mol. Li_2CO_3 esso giace costantemente fra 540° e 530°.

TABELLA 1^a.

% in peso Li_2SO_4	% molecolare Li_2SO_4	Inizio di cristallizzazione	Temperature di trasformazione	2° punto (trasformazione ed eutettico)	
				Temperature	Durata per 15 gr.
0	0	732°	—	—	—
10	6,95	714	—	530°	30
15	10,61	706	—	528	30
20	14,38	692	—	530	50
35	26,62	657	—	530	70
40	30,96	647	—	532	100
50	40,20	606	—	536	160
60	50,22	575	—	542	250
65	55,53	?	—	540	250
69,5	60,50	—	—	540	250
75	66,86	595	—	536	270
80	72,90	642	—	533	250
85	79,22	692	—	535	260
90	85,83	759	—	538	240
95	92,74	799	550°	—	—
97,5	96,33	836	563	—	—
100	100	860	578	—	—

(¹) Z. anorg. Ch., 43, 215 (1905).

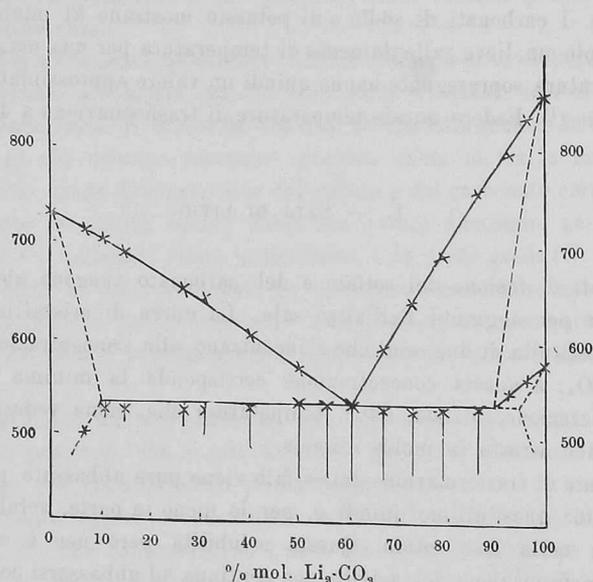


FIG. 1: $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$

Il secondo arresto che si osserva fra 540 e 530° nel raffreddamento delle miscele contenenti da 10 a 90 % mol. Li_2SO_4 è dovuto allo sviluppo di calore della cristallizzazione eutettica e della trasformazione dei cristalli misti, come risulta anche dalle durate dei tempi d'arresto: da 60 a 90 % mol. Li_2SO_4 le durate di questi arresti sono pressochè uguali per le varie miscele, compensandosi le quantità di calore che sviluppa la cristallizzazione eutettica e la trasformazione dei cristalli misti, infatti al diminuire della massa eutettica corrisponde una maggiore quantità di cristalli misti e viceversa. Da 60 a 10 % mol. Li_2SO_4 la durata dell'arresto va diminuendo, poichè diminuisce contemporaneamente la quantità di miscela eutettica e la quantità di cristalli misti che si trasformano. Essendo assai prossime le temperature di cristallizzazione eutettica e la temperatura di trasformazione di cristalli misti è impossibile distinguere questi due punti.

La miscela a 6,95 % mol. Li_2SO_4 ha il secondo punto a 505°, 25 gradi inferiore alla temperatura d'arresto delle altre miscele. A questo arresto potrebbe pure corrispondere la separazione eutettica che per le concentrazioni estreme avviene comunemente a temperature un po' inferiori, ma è forse più probabile corrisponda una scissione di cristalli misti aventi questa concentrazione formati nella solidificazione; in tal caso anche il solfato si scioglierebbe allo stato solido fino a circa 10 % mol. nel carbonato.

2. — SALI DI SODIO.

Tra i sali sodici alla temperatura di solidificazione delle varie miscele la solubilità allo stato solido è completa. La curva di cristallizzazione è continua con minimo a circa 40 % mol. Na_2SO_4 .

TABELLA 2^a.

% in peso Na_2SO_4	% molecolare Na_2SO_4	Inizio di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	854°	430°
10	7,66	848	—
20	15,73	837	—
35	28,67	828	—
47	39,82	828	—
62	54,90	833	—
75	69,13	848	—
88	84,56	866	—
93,5	91,49	874	—
95,5	94,06	882	183
96,3	95,11	886	200
98,5	98,00	888	223
100	100	892	238

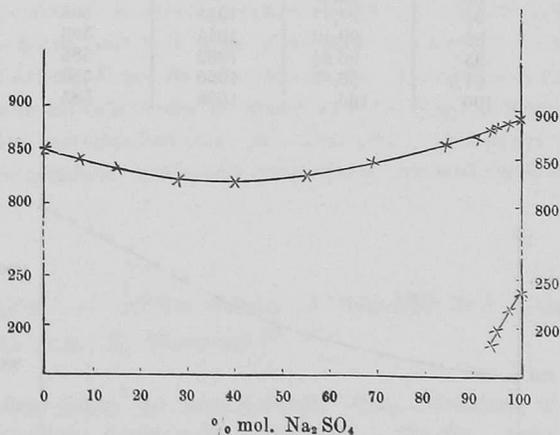


FIG. 2: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Il punto di trasformazione del solfato puro, 238°, viene abbassato per aggiunta di carbonato; per una concentrazione di 5,94 % mol. Na_2CO_3 esso giace a 183°: per questa concentrazione la trasformazione è segnata da un lieve rallentamento, per le miscele contenenti una quantità maggiore di carbonato non fu più possibile osservare la trasformazione.

Il punto di trasformazione del carbonato, appena visibile per il sale puro non si lascia più notare nelle miscele con il solfato; è quindi impossibile seguire questo punto.

3. — SALI DI POTASSIO.

Anche fra i sali potassici la solubilità allo stato solido è completa. La curva di cristallizzazione è continua e giace tutta tra i punti di fusione dei singoli sali.

TABELLA 3^a.

% in peso K ₂ SO ₄	% molecolare K ₂ SO ₄	Inizio di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	896°	415°
10	8,10	902	—
20	16,55	907	—
34	29,00	920	—
40	34,58	926	—
46	40,33	935	—
50	44,23	938	—
55,77	50,00	945	—
60	60,62	964	—
68	62,77	975	—
75	70,40	995	628
80	76,04	1010	622
85	81,80	1024	608
88	85,33	1033	598
90	87,71	1041	595
92	90,12	1045	593
95	93,80	1052	586
97,5	96,87	1060	585
100	100	1066	583

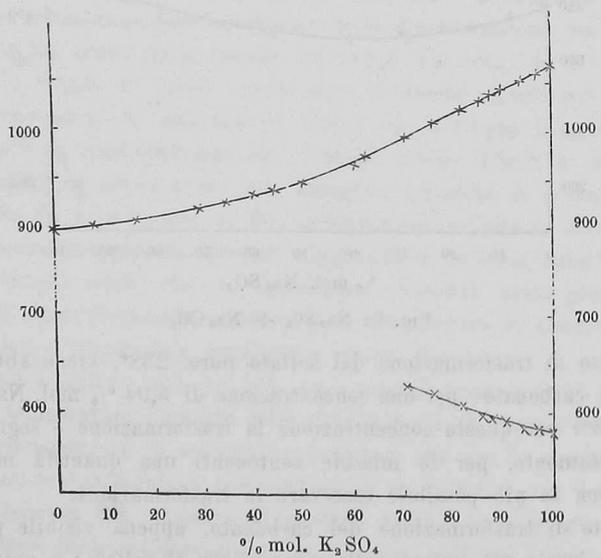


FIG. 3: K₂SO₄ + K₂CO₃

Il punto di trasformazione del solfato puro, 583°, viene innalzato per aggiunta di carbonato; esso può esser seguito fino a 29,60 % mol. K_2CO_3 cui corrisponde una temperatura di trasformazione di 628°; per concentrazioni superiori non è più visibile.

Anche il punto di trasformazione del carbonato non si lascia più notare nelle miscele con il solfato.

Riassumendo i risultati ottenuti abbiamo:

Sali di litio: solubilità da 0 a 10 % mol. Li_2CO_3 in Li_2SO_4 e probabilmente da 0 a 10 % mol. Li_2SO_4 in Li_2CO_3 .

Sali di sodio: solubilità completa: curva di cristallizzazione con minimo. Il punto di trasformazione viene abbassato.

Sali di potassio: solubilità completa, curva di cristallizzazione fra i punti di fusione dei singoli sali. Il punto di trasformazione viene innalzato.

A differenza dei sali sodici e potassici la solubilità fra solfato e carbonato di litio è molto limitata. Ad ogni modo anche tra questi due sali si manifesta la tendenza a dare soluzioni solide.

Degna di nota è la variazione del punto di trasformazione del solfato di sodio e di potassio. Probabilmente la diversità che si osserva è più che altro apparente, ed è in relazione con il punto di trasformazione del carbonato corrispondente; la debole variazione termica che accompagna la trasformazione di questo sale e di gran parte delle miscele non permette però di trarre conclusinoi. È poi da considerare che la trasformazione del solfato sodico e delle miscele ricche di questo sale ha luogo a temperature molto inferiori alle corrispondenti dei sali potassici, e abbastanza prossime alla temperatura ordinaria, alla quale temperatura probabilmente la miscibilità è nulla.

Chimica. — *Solfati anidri* ⁽¹⁾. Nota III di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ ⁽²⁾.

In questo lavoro mi sono occupato della formazione di solfati doppi anidri possibili tra $SrSO_4$ e K_2SO_4 , $SrSO_4$ e Na_2SO_4 , nelle stesse condizioni sperimentali del precedente ⁽³⁾.

I solfati doppi noti finora che $SrSO_4$ forma con i solfati dei metalli alcalini sono quelli del tipo $R'_2SO_4 \cdot R''SO_4$. Il sale $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$ fu ottenuto prima da H. Rose ⁽⁴⁾ agitando $SrSO_4$ in soluzione di K_2SO_4 . In seguito

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

⁽³⁾ R. Acc. dei Lincei, scienze fis. e mat., vol. XXI, serie 5^a, 483.

⁽⁴⁾ Pogg. Ann. Phys. Ch. 23, 594 (1854).