

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

Matematica. — *Sulle funzioni permutabili di seconda specie.*
Nota III di L. SINIGALLIA, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

Mineralogia. — *Ilmenite delle cave di pietra ollare al Sasso di Chiesa (Val Malenco).* Nota di L. MAGISTRETTI, presentata dal Corrisp. E. ARTINI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

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

Riferisco in questa Nota le esperienze eseguite tra il fluoruro e i fosfati di potassio ⁽³⁾.

Tra fluoruro e ortofosfato, per i sali di sodio, vennero ottenuti a bassa temperatura alcuni composti; in questi composti però i due sali sono legati a un numero rilevante di molecole d'acqua di cristallizzazione. Quindi, anche prescindendo dalla temperatura, lo stato dei due sali ad alta temperatura si allontana assai dallo stato in cui essi trovano a bassa temperatura per il terzo componente che interviene; e ne è impossibile il confronto.

Anche per questi sali le esperienze vennero condotte sui sali potassici, per le ragioni già esposte, e vennero compiute nel modo seguito nelle precedenti.

Il punto di solidificazione del fluoruro potassico fu trovato a 855°; dei punti di solidificazione dei fosfati venne detto nella Nota precedente.

I. $KFl - KPO_3$.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 25 agosto 1912.

⁽³⁾ Vedi Nota precedente, questi Rendiconti, vol. XXI, 2° sem., pag. 182 (1912).

Il punto di fusione del fluoruro viene abbassato per aggiunta del metafosfato. La curva di cristallizzazione primaria scende da 855° alla temperatura eutettica di 742° corrispondente alla concentrazione di circa 20 % mol. KPO_3 . Tutte le miscele da 0 a 20 % KPO_3 mostrano un arresto eutettico a questa temperatura.

Da 20 a 50 % la temperatura di cristallizzazione primaria aumenta da 742° a 880°. Le miscele da 20 a 33,3 % danno, a 742°, lo stesso arresto eutettico che le precedenti; esso avviene a temperature alquanto più basse per le miscele lontane dalla concentrazione eutettica. Le miscele da 33,3 a 50 % mostrano un arresto a 793°, la cui durata massima sembra si trovi a 33,3 %: per questa miscela la temperatura di cristallizzazione primaria, 796°, è così prossima alla temperatura dell'arresto che non è possibile di stabilirne la durata. A 793°, tra la fase solida — costituita, come vedremo di un composto in rapporti equimolecolari — e la fase liquida si forma un composto $2KFl.KPO_3$. A 50 % mol., a 880°, nella curva di cristallizzazione primaria si ha un massimo; esso corrisponde ad un composto $KFl.KPO_3$.

Da 882° la curva di cristallizzazione primaria scende a 604°, a 82 % KPO_3 , e poi risale al punto di solidificazione del metafosfato, 798°. Tutte le miscele da 50 a 100 % KPO_3 hanno l'arresto eutettico intorno a 600°.

Le miscele da 0 a 45 % KPO_3 , a 540°, hanno un leggero arresto di temperatura, la cui durata massima è fra 30 e 40 %; questo arresto corrisponde verosimilmente a una trasformazione del composto $2KFl.KPO_3$.

Il punto di trasformazione del metafosfato 450° si mantiene nelle miscele a questa temperatura ed è visibile fino a 60 % KFl .

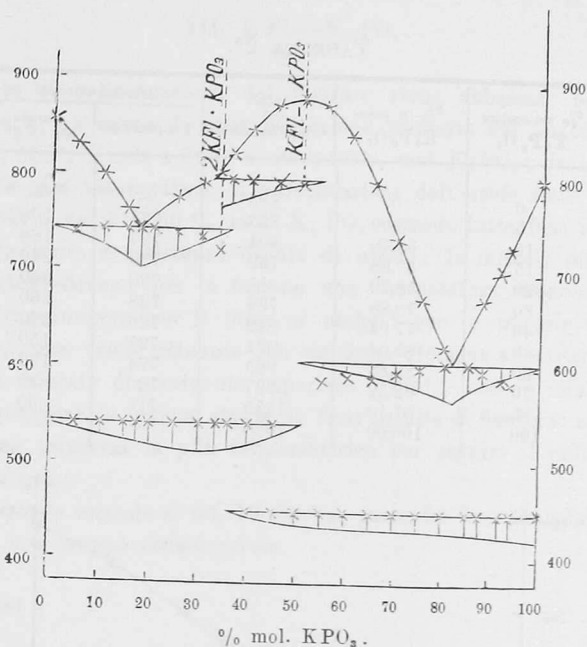


Fig. 1: KFl — KPO_3 .

Come ho esposto precedentemente e come risulta dalla tabella e dalla figura, la miscela al 50 %, corrispondente al composto a massimo, mostra nel raffreddamento un debole arresto a 790° e un secondo a 450° : questo secondo arresto si estende fino alle miscele con 40 % KPO_3 . La prima temperatura è quella di formazione del composto $2KFl \cdot KPO_3$; la seconda è quella di trasformazione del KPO_3 : questo sembrerebbe essere in contraddizione con la natura di un composto stabile al punto di fusione, come il $KFl \cdot KPO_3$. Sembra quindi che anche questo composto a 790° tenda a passare nell'altro $2KFl \cdot KPO_3$ liberando KPO_3 , il quale subisce in seguito la trasformazione a 450° ; anche il $KFl \cdot KPO_3$ che si deposita per primo dalle miscele a 40-50 % KPO_3 , e probabilmente anche un po' oltre il 50 %, subirebbe simile scomposizione, e a 450° si avrebbe in tal modo la trasformazione del KPO_3 resosi libero.

II. KFl — $K_4P_2O_7$.

La curva di cristallizzazione primaria per questo sistema è costituita di due rami che scendono dai punti di solidificazione dei sali puri e s'incontrano a una temperatura minima di solidificazione di 730° a circa 20 %

mol. $K_4P_2O_7$. Tutte le miscele mostrano l'arresto eutettico a questa temperatura.

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	855°	—	—
5	23,00	823	728°	100''
10	38,70	804	727	180
15	47,68	759	730	240
20	58,70	—	730	340
30	70,88	798	728	260
40	77,94	849	726	200
50	85,04	921	727	150
60	88,83	960	724	120
70	92,52	997	720	90
85	97,10	1050	715	50
100	100,00	1088	—	—

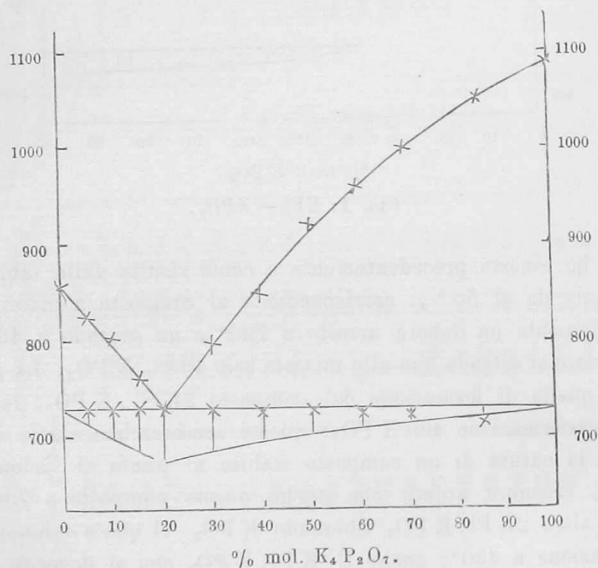


Fig. 2: $KF1 - K_4P_2O_7$.

Il punto di trasformazione del pirofosfato, 278°, si mantiene a questa temperatura anche nelle miscele, e si può osservare anche nelle miscele a 10 % mol. $K_4P_2O_7$.

Le curve di raffreddamento delle miscele a 30,50,70 % mol. vennero determinate complete fino a 250°. Nessuna variazione termica, oltre le accennate, fu notata, indicante la formazione di composti o altri fenomeni in seno alla massa solida.

III. KF — K_3PO_4 .

Il punto di solidificazione del fluoruro viene abbassato per aggiunta dell'ortofosfato. La curva di cristallizzazione primaria dal punto di fusione del fluoruro, 855°, scende a 766° a circa 20% mol. K_3PO_4 ; da questa temperatura sale alla temperatura di solidificazione dell'ortofosfato, 1340°.

Le miscele da 0 a 60% mol. K_3PO_4 vennero tutte fuse in crogiuolo di platino in forno a resistenza di filo di nichel; le miscele più ricche in ortofosfato richiedevano per la fusione una temperatura superiore a quella che si può raggiungere con il forno a nichel; per le miscele a 70-80% mol. K_3PO_4 essa venne ottenuta con un forno Heraeus a resistenza di platino: per le miscele di contenuto superiore a 80% non fu stimato opportuno di raggiungere la fusione stante le forti perdite di fluoruro: nella massa pastosa venne immersa la pila termoelettrica per seguire il raffreddamento da 1200° in giù.

Anche per le miscele al 60, 70, 80%, parte del fluoruro volatilizza, ma in quantità non troppo considerevole.

TABELLA 3^a.

% molecolare K_3PO_4	% in peso K_3PO_4	Inizio di cristallizzazione	Arresto eutettico		Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.	Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	855°	—	—	—	—
5	16,10	838	766°	50''	—	—
10	28,86	815	766	80	—	—
15	39,18	804	767	140	700°	10''
20	47,72	?	766	240	700	20
25	54,90	808	766	180	700	30
30	61,02	844	764	140	700	30
40	70,88	950	759	100	700	40
50	78,50	1030	757	80	700	40
60	84,56	1090	754	70	700	50
70	89,53	1144	757	40	700	50
80	93,59	1198	756	30	700	50
90	97,05	?	754	10	700	20
100	100,00	1340	—	—	—	—

Tutte le miscele mostrano un arresto eutettico alla temperatura minima di cristallizzazione primaria.

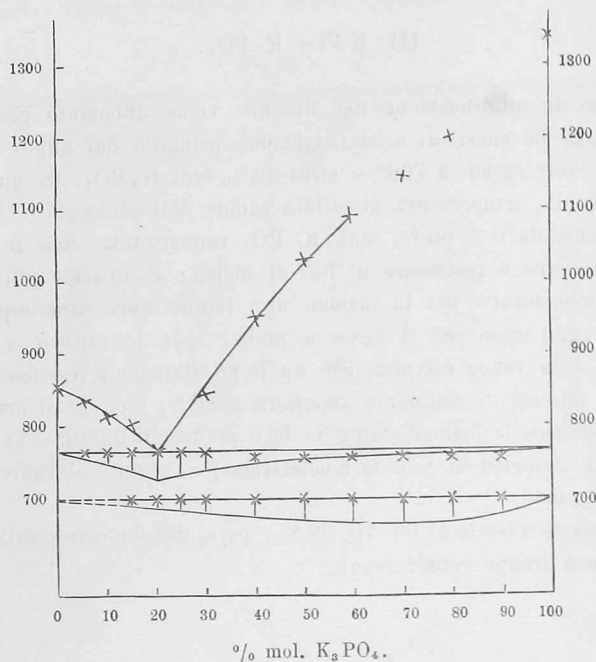


FIG. 3: KF1 — K_3PO_4 .

Nella massa completamente solida, a 700° , si osserva un ulteriore sviluppo di calore; questa variazione termica è visibile nelle miscele da 15 a 90 % K_3PO_4 ; la sua durata massima è da 60 a 80 %. A questo fenomeno termico, che non si osserva per i singoli sali, potrebbe corrispondere la formazione di un composto; ma la costante temperatura osservata ci fa piuttosto pensare a una trasformazione di un composto formatosi a temperature superiori. Questo composto, decomponibile prima della fusione, avrebbe una composizione corrispondente al tratto di curva di cristallizzazione primaria che non si potè determinare esattamente. La posizione dei singoli punti osservati è infatti compatibile colla esistenza di un gomito fra 60 e 80 % mol. K_3PO_4 , nella qual zona cade anche la massima durata dell'arresto a 700° .

Date le cattive condizioni di esperienza in forno a platino dove il raffreddamento è assai irregolare, non fu possibile osservare alcun arresto di temperatura corrispondente alla formazione del composto decomponibile e determinarne quindi la formola. Le esperienze che saranno descritte nella Nota successiva fanno apparire verosimile che esso corrisponda al rapporto $KF1.3K_3PO_4$, ossia a quello che pei metalli bivalenti si trova nelle apatiti.

L'arresto eutettico si prolunga oltre la concentrazione del composto verso il fosfato, mentre dovrebbe arrestarsi alla concentrazione del composto: è da notare però che delle miscele per le quali fu osservato, quella al 90 % non venne completamente fusa, e che d'altra parte questo fatto trova facile spiegazione nell'essere incompleta la reazione tra il fosfato solido e la miscela fusa ricca in fluoruro per formare il composto, di modo che nel fuso rimane un eccesso di fluoruro il quale poi si deposita eutetticamente con il composto alla temperatura eutettica.

Riassumendo i risultati ottenuti, si osserva tra fluoruro e metafosfato la formazione di due composti, $2KFl.KPO_3$ e $KFl.KPO_3$: tra fluoruro e ortofosfato la formazione d'un composto di composizione non ben nota, mentre tra fluoruro e pirofosfato l'analisi termica non rivela la formazione di alcun composto.

Confrontando questi risultati con quelli avuti nello studio fra cloruri e fosfati, si ritrova per i fluoruri una maggiore tendenza a combinarsi con i fosfati, già osservata per i solfati. Tra cloruri e fosfati non si ha formazione di alcun composto, mentre tra fluoruri e fosfati una coppia di sali dà un composto, e un'altra coppia dà due composti.

Chimica. — *Gli equilibri nel sistema: cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua.*
Nota di A. COPPADORO presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni sub-alogenate di alcuni elementi. I. Sul cosiddetto sottoioduro di bismuto.* Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Le nostre conoscenze sulle combinazioni sub-alogenate sono ancora molto limitate, sebbene più volte si sia discusso sulla loro esistenza, volendo alcuni, con la presenza di esse spiegare le colorazioni che si producono nei cloruri alcalini e alcalino-terrosi per il riscaldamento con il rispettivo metallo, giusta quanto ha osservato Rose ⁽¹⁾ e come Giesel ⁽²⁾ poté confermare per azione dei vapori metallici sugli stessi sali.

Per Giesel — e con lui concordano Lorenz ⁽³⁾ e Siedentopf ⁽⁴⁾ — la colorazione sarebbe dovuta alla presenza del metallo; ma, con Rose e

⁽¹⁾ Pogg. Ann., 120 (1863), 1.

⁽²⁾ Berl. Berichte, 30 (1897), 156.

⁽³⁾ Elektrol. geschmolzenen Salze. Halle 1905, II, S. 56.

⁽⁴⁾ Phys. Zeitsch., 6 (1905), 855; Z. f. Elektrol., 12 (1906), 635.