

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

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 <sup>(1)</sup> e come Giesel <sup>(2)</sup> poté confermare per azione dei vapori metallici sugli stessi sali.

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

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 120 (1863), 1.

<sup>(2)</sup> Berl. Berichte, 30 (1897), 156.

<sup>(3)</sup> Elektrol. geschmolzenen Salze. Halle 1905, II, S. 56.

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

Bunsen <sup>(1)</sup>, anche Wiedemann, Schmidt <sup>(2)</sup>, L. Wöhler e Kasarnowski <sup>(3)</sup> ritengono invece, e più giustamente, che la colorazione debba esser prodotta dalla presenza del sale sub-alogenato.

L'interessantissimo lavoro di Lothar Wöhler e G. Rodewald <sup>(4)</sup> confermò l'esistenza del sottofluoruro di argento, sospettato da Guntz <sup>(5)</sup> e recentemente messo in dubbio da Vanino e Sachs <sup>(6)</sup> quale prodotto di costante composizione chimica; e dimostrò che è possibile di isolare il sottocloruro, il sottoioduro e il sottofluoruro di calcio.

Che il cloruro calcico potesse, eseguendosi l'elettrolisi in date condizioni, dar luogo alla formazione di un sottocloruro, già lo avevano ammesso Borchers e Stockem <sup>(7)</sup>, senza però precisare le condizioni stesse.

In favore dell'esistenza di un sottocloruro di bario parla il lavoro di Haber e Tolloczko <sup>(8)</sup>, dal quale risulterebbe che si può originare al catodo, durante l'elettrolisi del cloruro, come composto intermedio, la combinazione BaCl.

Un sottocloruro di alluminio, di bario, descrivono rispettivamente Hampe <sup>(9)</sup> e Guntz <sup>(10)</sup>; e all'ammissione di composti analoghi per i sali d'argento arriva Luther <sup>(11)</sup> dalle misure di potenziale.

L'esistenza di un sottocloruro di litio, ammessa prima da Guntz <sup>(12)</sup>, non fu in seguito da lui confermata, avendo egli trovato che per la formazione del sottocloruro è necessaria la presenza dell'idrogeno: il che può condurre ad un miscuglio di idruro e cloruro, invece che alla formazione della combinazione da prima ammessa.

Per molti altri elementi, l'esistenza di combinazioni sub-alogenate è ancora controversa e ci è sembrato quindi non inutile l'iniziare una serie di ricerche in questo campo: ricerche che potranno chiarire quali sono i composti da radiarsi dalla letteratura e, per quelli la cui esistenza è possibile, determinare le condizioni della loro formazione e le loro caratteristiche proprietà. Per qualche tempo quindi ci riserbiamo questo campo di lavoro.

Quanto al metodo d'indagine seguito, esso varia in ciascun caso, a seconda dell'elemento preso a studiare e a seconda dell'alogeno che entra nella

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 113 (1861), 345.

<sup>(2)</sup> Wied. Ann., 64 (1898), 78.

<sup>(3)</sup> Z. f. anorg. Chem., 47 (1905), 353.

<sup>(4)</sup> Z. f. anorg. Chem., 61 (1909), 56.

<sup>(5)</sup> Compt. rend., 110 (1890), 1337.

<sup>(6)</sup> Zeitschrif. analyt. Chem. 50 (1911) 623.

<sup>(7)</sup> Z. f. Elektr., 8 (1902), 757.

<sup>(8)</sup> Z. f. an. Chem., 41 (1904), 424; Ann. Phys., 26 (1908), 935.

<sup>(9)</sup> Chem. Zeitung, 13 (1889), I, 162.

<sup>(10)</sup> Bull. Soc. Chim., [3], 29 (1903), 490.

<sup>(11)</sup> Z. f. phys. chem., 30 (1899), 630.

<sup>(12)</sup> Compt. rend., 117 (1903), 732.

combinazione; e però si dirà di esso, a mano a mano che se ne presenterà l'occasione.

In questa prima Nota abbiamo cercato di definire la questione, se esista o no il sottoioduro di bismuto, la cui formazione è tutt'ora rimasta indecisa. In una Nota successiva diremo qual'è il risultato ottenuto per il sottocloruro e per i suoi dubbj salì doppi.

È noto, secondo le ricerche di Weber (<sup>1</sup>), che il  $\text{BiJ}_3$  fuso assorbe facilmente bismuto, senza mutare nel raffreddamento, la sua struttura.

Se si tratta il fuso con acido cloridrico, rimane il bismuto come polvere nera. Se il bismuto che si impiega è in eccesso, per raffreddamento si separa una parte, e nella massa solidificata si forma un regolo il quale contiene 52.0-55.8 % di Bi, mentre, per  $\text{BiI}_2$  si calcola 45,05 %.

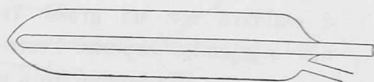


FIG. 1.

Guthmann e Herz (<sup>2</sup>) ammettono, invece, che, fondendo due molecole di  $\text{BiI}_3$  con una di Bi, si formi il sottoioduro. Essi hanno esaminato il composto risultante da quella fusione, e hanno trovato che esso non è facilmente attaccabile dagli acidi diluiti, contrariamente al sottocloruro e al sottobromuro che è cristallino. Ha lucentezza metallica ed ha un peso specifico di 6,5, mentre il peso specifico calcolato di un equivalente miscuglio di ioduro (peso specif. 5,65) e bismuto ascenderebbe a 6,06.

Data questa differenza, i due AA. sono convinti che si tratti di una vera e propria combinazione chimica e non di un miscuglio, e lo confermano ancora dalla esatta determinazione del punto di fusione.

Per decidere la questione, ci è sembrato che si presti in questo caso la conoscenza del diagramma di stato per il sistema Bi — I dedotto dalle curve di raffreddamento e di riscaldamento nel modo ormai noto.

La fusione dei miscugli di bismuto e iodio era fatta entro tubi di vetro della forma data in fig. 1. La capacità dei tubi era di circa 5 cc.; lo spessore delle pareti, 2 mm.

Per il foro centrale passava una coppia termoelettrica Ag — Ni.

Per quello laterale si introduceva la sostanza.

Condizione indispensabile per evitare la rottura del tubo durante la cristallizzazione del bismuto si è quella di fare un poco conica l'estremità inferiore.

(<sup>1</sup>) Pogg. Ann., 107 (1859), 601.

(<sup>2</sup>) Zeitschr. f. an. chemie, 56, 422.



In ciascuna determinazione il tubo si asciugava perfettamente, e poi si introducevano le sostanze ben secche e polverizzate (lo iodio risublimato di recente).

Si faceva allora il vuoto e si scaldava verso 50-60° per alcuni minuti in modo da togliere le tracce di acqua ancora esistenti, e poi si chiudeva alla lampada.

Se così non si opera, le piccole quantità di acqua provocano la rottura del dispositivo e la formazione di ossioduro. La quantità di iodio che si perde durante l'azione della pompa, è trascurabile. Il raffreddamento deve essere lentissimo. A questo scopo, il recipiente di vetro era introdotto nel foro praticato in un blocco di ghisa in modo da lasciare soltanto uno strato di aria di 1-2 mm.; e il tutto ponevasi in un crogiuolo di terra refrattaria, forato al fondo. Questo crogiuolo si introduceva a sua volta in un fornellino di terra refrattaria, e si scaldava con un grosso *teclu* alla temperatura desiderata. dopo avere, ben s'intende, coperto l'estremità dell'apparecchio in modo che tutto il tubo rimanesse alla temperatura misurata. Raggiunta la temperatura, si chiudeva anche il foro inferiore.

La massa della miscela impiegata era di 50 gr. I risultati sono raccolti nella tabella I, e il diagramma ottenuto è quello riportato nella fig. 2.

TABELLA I.

Quantità dei componenti, in gr.		Atomi %		Inizio di cristallizzazione	1° arresto eutettico	Temperatura di trasformazione	2° arresto eutettico
Bi	I	Bi	I				
100	—	100.00	—	285	—	—	—
95	5	92.05	7.95	339	—	294	284
90	10	84.59	15.41	337	337	294	284
80	20	70.93	29.07	340	340	294	282
70	30	58.67	41.33	340	340	293	280
66	34	54.22	45.78	342	342	294	280
62	38	49.88	50.12	338	338	294	282
58.5	41.5	46.22	53.78	344	344	295	284
55	45	42.71	57.29	344	344	294	283
50	50	37.89	62.11	352	344	294	283
45	55	33.29	66.71	374	344	296	284
43	57	32.09	67.91	379	342	294	284
40	60	28.91	71.09	394	340	296	284
35.3	64.6	21.92	75.08	412	—	—	—
30	70	20.72	79.28	404	117	—	—
20	80	13.23	86.77	—	117	—	—
10	90	6.34	93.66	292	117	—	—

Si vede chiaramente che l'unico composto ben definito che si può originare per fusione di miscele di Bi e I, è il  $\text{BiI}_3$ , e che nessun accenno a

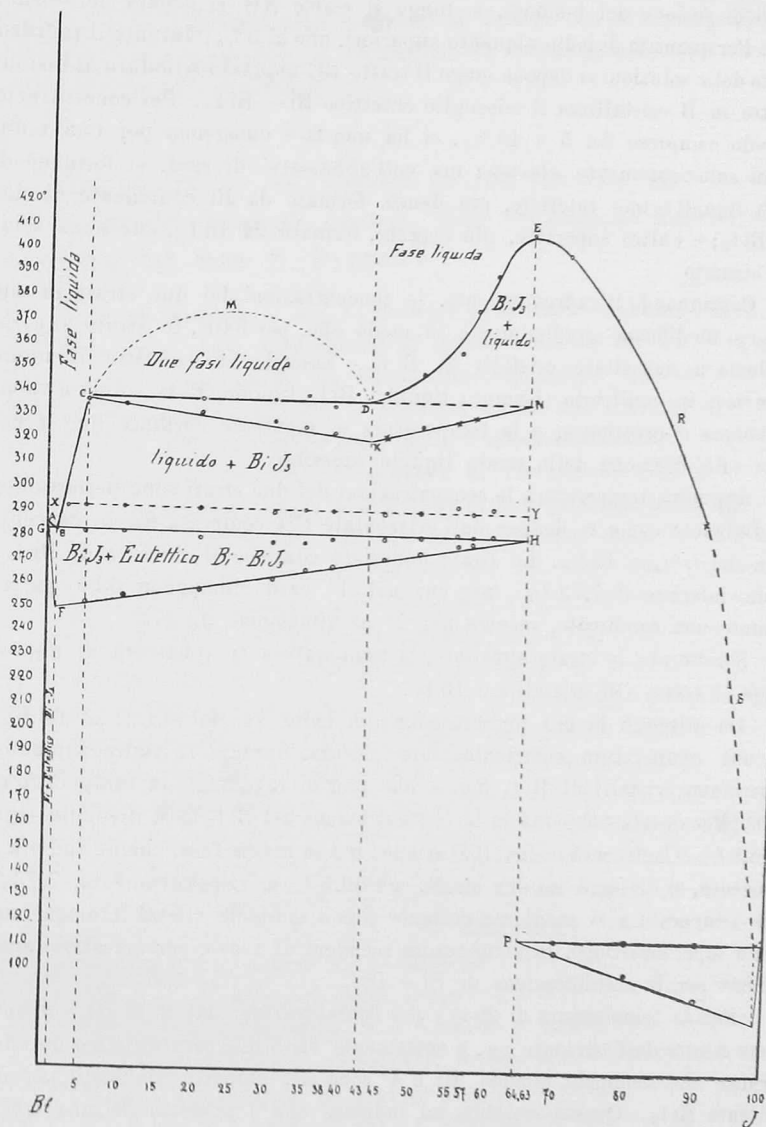


FIG. 2.

formazione di  $\text{BiI}_2$  si ha quando si raggiunge la concentrazione richiesta per quest'ultimo composto.

Le piccole quantità di  $\text{BiI}_3$  che si formano quando l'iodio è presente nei vari miscugli in quantità inferiori al 1,5 %, abbassano di un poco il punto di fusione del bismuto, e lungo il tratto AB si separa del bismuto puro. Per quantità di iodio alquanto superiori, fino al 5 %, durante il raffreddamento delle soluzioni si depono lungo il tratto BC alquanto triioduro di bismuto, mentre in B cristallizza il miscuglio eutettico  $\text{Bi}-\text{BiI}_3$ . Per concentrazioni di iodio comprese fra 5 e 43 %, si ha una fase omogenea per una temperatura sufficientemente elevata; ma coll'abbassarsi di essa, si formano due strati liquidi: uno inferiore, più denso, formato da Bi contenente disciolto del  $\text{BiI}_3$ ; e l'altro superiore, più leggero, formato da  $\text{BiI}_3$ , che tiene sciolto del bismuto.

Continuando il raffreddamento, le concentrazioni dei due strati in equilibrio si modificano gradualmente in modo che, per  $340^\circ$ , lo strato superiore comincia a depositare cristalli di  $\text{BiI}_3$ . Essendo ora quattro il numero delle fasi in equilibrio (bismuto liquido,  $\text{BiI}_3$  liquido,  $\text{BiI}_3$  solido e vapore) il sistema è invariante, e la temperatura si mantiene costante fino a completa solidificazione dello strato liquido superiore.

A questa temperatura le concentrazioni dei due strati sono perfettamente determinate: come si deduce dall'orizzontale CD compresa fra le concentrazioni del 5 % e 43 %. Lo strato superiore contiene il 66,5 % di  $\text{BiI}_3$ , e quello inferiore il 7,73 %: per cui nel 1° caso rimangono 33,5 parti di bismuto non combinate, mentre nel 2° ne rimangono 92,27.

Solidificato lo strato superiore, la temperatura si abbasserà di nuovo, e lungo il tratto CB cristallizza  $\text{BiI}_3$ .

Da miscugli la cui concentrazione in iodio va dal 43 % al 64,63 %, ad una temperatura sufficientemente elevata, durante il raffreddamento si deporranno cristalli di  $\text{BiI}_3$ , fino a che non si raggiunge la temperatura di  $340^\circ$ . Per questa temperatura la concentrazione del  $\text{BiI}_3$  sarà divenuta eguale a 66,5 %. Continuerà la cristallizzazione: ma la massa fusa, che fino ad ora era omogenea, si dividerà nei due strati, con 66,5 % e, rispettivamente, 7,73 %, e la temperatura si manterrà costante fino a completa cristallizzazione dello strato superiore. Dopo, la temperatura scenderà di nuovo, per arrestarsi ancora a  $284^\circ$  per la solidificazione di  $\text{Bi}-\text{BiI}_3$ .

Per la temperatura di  $294^\circ$  e per concentrazioni dal 2 al 64,5 di iodio, come risulta dall'orizzonte  $xy$ , è nettamente visibile e caratteristico un effetto termico che scompare quando Bi e I sono nel rapporto richiesto per dare soltanto  $\text{BiI}_3$ . Questo starebbe ad indicare che è prodotto da una trasformazione del Bi: forse una modificazione cristallina.

Lungo il tratto ERS del diagramma, fino alla temperatura eutettica di  $117^\circ$  cristallizzerà del  $\text{BiI}_3$ .

Non si può determinare l'eutettico massimo, poichè, per la pressione che

originano i vapori di iodio, si ha costantemente la rottura del tubo; ma l'andamento della curva è nettamente visibile.

Si può dunque sicuramente concludere che nella fusione dei miscugli di Bi e I non si formano altri composti all'infuori del  $BiI_3$ ; e quindi, così operando, non è ammissibile la formazione di un sottoioduro, come farebbero sperare le ricerche di Weber.

Chimica-fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Circa un anno fa, il sig. F. Schwerts pubblicava in questi Rendiconti (1) una Nota colla quale, rispondendo ad alcune obiezioni da me fattegli (2), a proposito di un suo studio su l'argomento sopracitato, portava nuovi argomenti a favore della sua tesi e criticava alcuni dei miei ragionamenti. A queste ultime critiche sarebbe stato facile il rispondere subito; ma poichè nel contesto della sua Nota egli rimandava ai risultati di altri suoi studi in corso, ho creduto conveniente di attendere la loro pubblicazione. Questa è avvenuta or non è molto nel Bulletin de l'Academie royale de Belgique, ed ora mi propongo di esporre le ragioni per cui credo dover mantenere le opinioni dapprima espresse, e di rispondere alle critiche rivoltemi.

E cominciamo da queste. Sul principio della sua replica, a pag. 510, loc. cit. (presuppongo, naturalmente, nel lettore la conoscenza di tutte le Note precedenti, del sig. Schwerts e mie), il mio egregio contraddittore dice: « l'autore crede che io abbia impiegato una formula differente da quella indicata per calcolare la contrazione dell'indice per i miscugli di acqua e alcool » (3). Veramente, si tratta di qualcosa più che un semplice credere, poichè è un fatto che nelle tre tabelle a pag. 643 (rifrazione dei miscugli idroalcolici per la riga del litio), pag. 644 (idem per quella del sodio), pag. 645 (idem per quella del tallio) gli indici teorici di tutte le percentuali multiple di 10 (e cioè 90, 80, ecc.) concordano dentro una unità dell'ultima cifra decimale con quelli che si calcolano dalla formula I da me citata (che nei tre casi assume la forma numerica di  $N = 1,33126 + 0,0002992p$ ,  $N = 1,33345 + 0,0002987p$ ,  $N = 1,33531 + 0,0002985p$  rispettivamente, ove  $p$  è la percentuale di alcool) (4); invece, per le percentuali intermedie

(1) Rend. Accad. Lincei, 20, 1911, 2° sem., pp. 510-518.

(2) Rend. Accad. Lincei, 20, 1911, 1° sem., pp. 752-758.

(3) Le due formule di cui si tratta, sono:

$$I \quad N_s(p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2 \qquad II \quad \frac{p_1 + p_2}{N_v} = \frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2}$$

(4) L'indice teorico del miscuglio al 20 % rispetto alla riga del Li è stampato 1,33734: secondo la I, si calcola 1,33724; secondo la II, si calcola 1,33714