

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

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).

M. Barre⁽¹⁾ ne ha studiato il campo di esistenza arrivando alla conclusione che con altro composto altro K_2SO_4 non si ottiene nell'intervallo di temperatura tra 0° e $100^\circ C$. Il sale è stabile e M. Barre l'ha ottenuto cristallizzato aggiungendo ad una soluzione di K_2SO_4 una soluzione di $SrSO_4$; questo fatto dimostra che la solubilità di $SrSO_4$ si abbassa per aggiunta di K_2SO_4 . Il sale $(NH_4)_2SO_4 \cdot SrSO_4$ fu anche preparato da H. Rose⁽²⁾ e studiato poi da M. Barre (loc. cit.); è molto simile al precedente. Il campo di esistenza del sale di ammonio è meno esteso; esso si decompone facilmente, è stabile solo in soluzione satura di $(NH_4)_2SO_4$. Sali corrispondenti a questo tipo e ad altri di solfati doppi possibili, non sono stati ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali con Na_2SO_4 .

I diagrammi qui riportati presentano maggiore interesse di quelli ottenuti con $BaSO_4$, perchè sono più complessi e maggiori conclusioni da essi si sono tratte.

Il punto di fusione del $SrSO_4$ per quanto non sia molto elevato e per ciò facilmente raggiungibile con i mezzi a mia disposizione, tuttavia non mi è riuscito di determinarlo direttamente per la rapida decomposizione che subisce oltre i 1200° . La massa in principio pastosa, persistendo nel riscaldamento, diventa sempre più densa; lo stesso fenomeno si verifica in miscugli più ricchi in $SrSO_4$ sì che non sono potuto andare oltre il 20 % circa di solfato alcalino.

La temperatura di fusione di $SrSO_4$ determinata in entrambi i diagrammi per estrapolazione dei due ultimi punti, risulta di circa $1220-25^\circ$; probabilmente sarà questa, poichè oltre i 1200° il solfato di stronzio incomincia a rammollirsi, ma non essendo possibile mantenere l'ambiente a temperatura costante durante il tempo necessario per la fusione, rapidamente si decompone.

Sistema $SrSO_4 - Na_2SO_4$.

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

⁽¹⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 149, 292.

⁽²⁾ Pogg. Ann. Phys. Ch. 110, 296 (1860)

TABELLA I.

| $\text{Na}_2\text{SO}_4\%$ in peso | $\text{SrSO}_4\%$ in peso | Mol. % Na_2SO_4 | Mol. % SrSO_4 | Temperatura iniziale di cristallizza- zione | Temperatura eutettica | Temperatura di decompo- sizione delle soluz. solide | Temperatura di trasforma- zione |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---|--------------------------|---|---------------------------------------|
| 100 | 0 | 100 | 0 | 887° | — | — | 234 |
| 97 | 3 | 97,76 | 2,34 | 913 | — | — | 219 |
| 95 | 5 | 96,09 | 3,91 | 920 | — | — | 224 |
| 93 | 7 | 94,50 | 5,50 | 928 | — | — | 214 |
| 90 | 10 | 92,09 | 7,91 | 938 | — | — | — |
| 85 | 15 | 88,00 | 12,00 | 952 | — | — | 219 |
| 82 | 18 | 85,48 | 14,52 | 955 | — | — | 224 |
| 80 | 20 | 83,80 | 16,20 | 960 | — | — | 224 |
| 78 | 22 | 82,09 | 17,91 | 962 | — | 575 | — |
| 75,48 | 24,52 | 79,92 | 20,08 | 965 | — | — | 224 |
| 75 | 25 | 79,50 | 20,50 | 965 | — | — | 229 |
| 73 | 27 | 77,76 | 22,24 | 967 | — | 680 | 209 |
| 70 | 30 | 75,11 | 24,89 | 973 | — | 695 | 219 |
| 68 | 32 | 73,32 | 26,68 | 965 | — | 760 | 224 |
| 65 | 35 | 70,60 | 29,40 | 963 | — | 800 | 224 |
| 62 | 38 | 67,87 | 32,16 | 958 | — | 842 | 229 |
| 60 | 40 | 65,99 | 34,01 | 957 | — | 856 | 219 |
| 58 | 42 | 64,10 | 35,90 | 956 | — | 885 | — |
| 55 | 45 | 61,24 | 38,76 | — | 955 | — | 224 |
| 53 | 47 | 59,32 | 40,68 | 973 | 955 | — | 224 |
| 52 | 48 | 58,35 | 41,65 | 988 | 955 | — | — |
| 50 | 50 | 56,39 | 43,61 | 1000 | 955 | — | 214 |
| 45 | 55 | 51,40 | 48,60 | 1047 | 965 | — | 214 |
| 40 | 60 | 46,29 | 53,71 | 1075 | 955 | — | 216 |
| 35 | 65 | 41,05 | 58,95 | 1127 | 955 | — | 216 |
| 30 | 70 | 35,66 | 64,34 | 1140 | 955 | — | 224 |
| 25 | 75 | 30,12 | 69,88 | 1155 | 965 | — | — |
| 20 | 80 | 24,43 | 75,57 | a 1300° pastoso | | | — |
| 0 | 100 | 0 | 100 | (1225) | — | — | — |

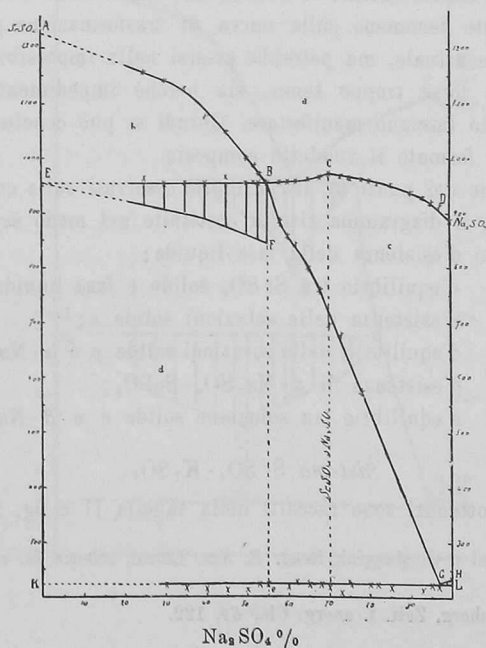


FIG. 1.

Secondo il solito aggiungendo SrSO_4 a Na_2SO_4 la temperatura di fusione di questo s'innalza; ma questa volta in modo più sensibile che nei casi precedenti. Questo innalzamento, crescendo il contenuto in SrSO_4 , diviene sempre meno notevole, sì che la curva si schiaccia quasi al suo punto massimo, 973° . Ma questo massimo in modo non dubbio apparisce alla concentrazione di circa 70 % Na_2SO_4 e 30 % SrSO_4 . Oltre questo punto la temperatura si abbassa fino al minimo, 955° , l'eutettico, al quale corrispondono le concentrazioni di 55 % Na_2SO_4 e 45 % SrSO_4 . Dal minimo la curva sale senza discontinuità, aumentando il contenuto di SrSO_4 , fino al punto di fusione di questo.

Dunque sulla curva di fusione comparisce un massimo, al quale corrisponde un solfato doppio del tipo $\text{SrSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$, le cui concentrazioni in peso sono 69,89 % Na_2SO_4 e 30,11 % SrSO_4 . Ma noi siamo nel campo dei cristalli misti dove vengono meno tutti gli espedienti che in generale stabiliscono in modo preciso la formazione di un composto. Che questa però probabilmente sia avvenuta non lo deduciamo da diverse considerazioni. I solfati di calcio e di magnesio formano con i solfati alcalini composti di questo tipo nelle stesse condizioni sperimentali; perciò è facile che lo formi anche SrSO_4 ; per es. $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ⁽¹⁾, $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ la Vanthoffite ⁽²⁾. Si potrebbe obiettare che sulla curva di trasformazione di Na_2SO_4 non apparisce alcun fenomeno in corrispondenza del massimo. Ma che vi siano casi in cui si è trovato un corrispondente massimo sulla curva di trasformazione non implica che la sua assenza possa costituire una solida ragione per escludere la formazione di un composto quando questo corrisponda ad un tipo possibile sia riscontrato in natura, sia ottenuto artificialmente. Inoltre un corrispondente fenomeno sulla curva di trasformazione potrebbe anche esistere nel caso attuale, ma potrebbe essersi nella impossibilità di constatarlo sia perchè forse troppo tenue, sia perchè impedimenti sperimentali inevitabili non lo lasciano manifestare. Quindi si può concludere che quasi certamente si è formato il suddetto composto.

Dall'insieme dei punti di discontinuità osservati sulle curve delle singole masse fuse, il diagramma risulta costituito nel modo seguente:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida;
- b) " d'equilibrio tra SrSO_4 solido e fase liquida;
- c) " d'esistenza delle soluzioni solide *c*;
- d) " d'equilibrio delle soluzioni solide *c* e $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-SrSO}_4$;
- e) " d'esistenza di $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-SrSO}_4$;
- f) " d'equilibrio tra soluzione solida *c* e $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-SrSO}_4$.

Sistema $\text{SrSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$.

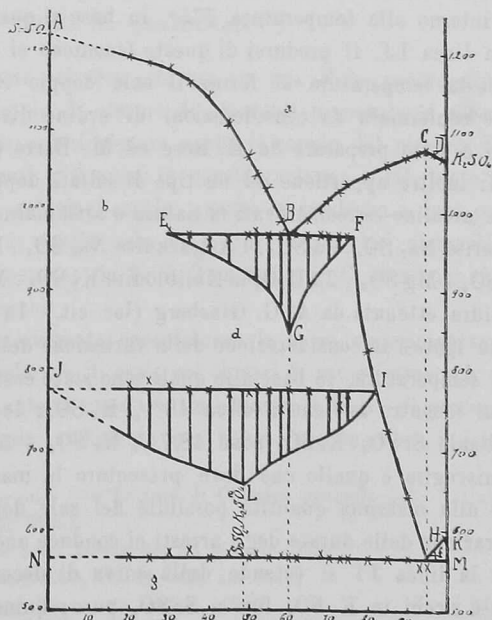
I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella II e fig. 2.

⁽¹⁾ G. Calcagni e G. Mancini, Rend. R. Acc. Lincei, scienze fis. e mat., vol. XIX, serie 5^a, pag. 422.

⁽²⁾ A. S. Ginsberg, Zeit. f. anorg. Ch., 61, 122.

TABELLA II.

| $K_2SO_4\%$ in peso | $SrSO_4\%$ in peso | Mol. % K_2SO_4 | Mol. % $SrSO_4$ | Temperatura iniziale di cristallizza- zione | Tempe- ratura eutettica | Temperatura di decompo- sizione delle soluz. solide | Temperatura di formazione di $SrSO_4-K_2SO_4$ | Tempera- tura di tras- formazione |
|------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|---|-------------------------------|---|---|--|
| 100 | 0 | 100 | 0 | 1066° | — | — | — | 590 |
| 97 | 3 | 97,16 | 2,84 | 1074 | — | — | — | 570 |
| 95 | 5 | 95,25 | 4,75 | 1078 | — | — | — | 555 |
| 93 | 7 | 93,33 | 6,67 | 1074 | — | — | — | 555 |
| 90 | 10 | 90,46 | 9,54 | 1068 | — | 642 | — | 565 |
| 85 | 15 | 85,66 | 14,34 | 1060 | — | 725 | — | 565 |
| 80 | 20 | 80,82 | 19,18 | 1047 | — | 825 | — | 565 |
| 75 | 25 | 75,97 | 24,03 | 1035 | 970 | — | 770 | 565 |
| 73 | 27 | 74,01 | 25,99 | 1025 | 970 | — | 755 | 565 |
| 70 | 30 | 71,09 | 28,91 | 1013 | 970 | — | 770 | 565 |
| 68 | 32 | 69,12 | 30,88 | 1000 | 970 | — | — | 570 |
| 65 | 35 | 66,18 | 33,82 | 990 | 970 | — | 775 | — |
| 62 | 38 | 63,22 | 36,78 | 973 | 970 | — | — | 565 |
| 60 | 40 | 61,25 | 38,75 | — | 970 | — | 775 | 565 |
| 58 | 42 | 59,27 | 40,73 | 986 | 970 | — | 750 | 568 |
| 55 | 45 | 56,29 | 43,71 | 1030 | 970 | — | 775 | 565 |
| 52 | 48 | 53,30 | 46,70 | 1045 | 975 | — | 780 | 570 |
| 50 | 50 | 51,30 | 48,70 | 1070 | 970 | — | 770 | 565 |
| 45 | 55 | 46,29 | 53,71 | 1110 | 965 | — | 770 | 570 |
| 40 | 60 | 41,26 | 58,74 | 1145 | 960 | — | 775 | 565 |
| 35 | 65 | 36,20 | 63,80 | 1160 | 970 | — | 775 | 575 |
| 30 | 70 | 31,12 | 68,88 | 1180 | 975 | — | 780 | 570 |
| 25 | 75 | 26,00 | 74,00 | 1185 | — | — | 785 | 565 |
| 20 | 80 | 20,85 | 79,15 | 1193 | — | — | 780 | 565 |
| 15 | 85 | 15,68 | 84,32 | pastoso a 1300° | | — | — | — |
| 0 | 100 | 0 | 100 | (1220) | — | — | — | — |



$K_2SO_4\%$

Fig. 2.

In questo sistema si riscontra lo stesso fenomeno trovato in quello Ba SO_4 - K_2SO_4 ; cioè nel campo dei cristalli misti ricchi in K_2SO_4 si trova un massimo, che non corrisponde ad un composto, alla stessa concentrazione 95 % K_2SO_4 e 5 % Sr SO_4 . Per esso valgono le stesse considerazioni fatte nel lavoro precedente.

I dati sperimentali ottenuti in questo sistema sono un po' più complessi di quelli dei precedenti da me esaminati, e la spiegazione datane credo sia esauriente e sicura. Le due componenti formano cristalli misti con una lacuna che si estende dal 30 % fino al 75 % circa di K_2SO_4 . Da una parte però si son potuti precisare i limiti del campo di esistenza delle soluzioni solide; dall'altra ci è stato impossibile per la decomposizione di Sr SO_4 che ha impedito l'esame di quei miscugli. L'eutettico si trova a 60 % K_2SO_4 ed esso non solo è stabilito dal minimo di temperatura, 970°, sulla curva di fusione, ma anche dalla massima durata della fermata in questo punto. Che l'eutettico si arresti da una parte a circa 30 % K_2SO_4 risulta molto chiaramente non solo dal fatto che manca una fermata corrispondente nei due ultimi miscugli possibili, ma anche dalla considerazione delle durate degli arresti a questa temperatura; la fermata si fa sempre più tenue e sulla curva di raffreddamento del miscuglio con 30 % K_2SO_4 , essa è appena sensibile. L'altro estremo F è stabilito sia dalle precedenti considerazioni, sia dalla curva F I H K lungo la quale le soluzioni solide si decompongono.

Al di sotto del punto eutettico a partire dall'80 % circa K_2SO_4 si trovano sulle curve di raffreddamento effetti termici molto notevoli, quasi tutti oscillanti intorno alla temperatura 775°, in base ai quali è stato possibile trovare la linea I J. Il prodursi di questo fenomeno si spiega ammettendo che a questa temperatura si formi il sale doppio $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Questa ipotesi è confermata da considerazioni di ordine diverso. Anzitutto questo composto è stato preparato da H. Rose ed M. Barre (loc. cit.) come abbiamo veduto; inoltre appartiene ad un tipo di solfati doppi possibili tra quelli alcalini e alcalino-terrosi, trovati in natura e artificialmente preparati; per es. la Glauberite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ca SO}_4$, l'Astracanite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mg SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la Löweite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mg SO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, la Kaliblodite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mg SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'Astracanite anidra ottenuta da A. G. Ginsberg (loc. cit.). In secondo luogo conduce a questa ipotesi la considerazione della variazione delle durate degli arresti a questa temperatura, in base alle quali sono state costruite le curve J L e I L, il cui incontro avviene a circa 48 % K_2SO_4 ; le concentrazioni corrispondenti al sale $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ sono 48,7 % K_2SO_4 e 51,3 % Sr SO_4 ; quindi questo miscuglio è quello che deve presentare la massima fermata, poichè dà luogo alla massima quantità possibile del sale doppio.

La considerazione delle durate degli arresti ci conduce anche ad un'altra conclusione, che la linea J I si estende dalla curva di decomposizione dei cristalli misti più ricchi in K_2SO_4 fino a Sr SO_4 puro; quindi il campo di

esistenza di cristalli misti più ricchi in Sr SO_4 non arriva alla temperatura di formazione del suddetto sale doppio.

Dall'insieme dei punti di discontinuità osservati sulle curve di raffreddamento il diagramma risulta così costituito:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " " delle soluzioni solide b ;
- c) " " " " " c ;
- d) " d'equilibrio tra le " " b e c ;
- e) " " " " " c e il composto determinato $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sr SO}_4$;
- f) " " " " " c e $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Sr SO}_4$;
- g) " d'esistenza di $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Sr SO}_4$.

Concludendo nel sistema $\text{Sr SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ si ha la formazione di un composto tipo vanthoffite: $\text{Sr SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ che si dimostra come un massimo sulla curva di fusione nel campo di cristalli misti; nel sistema $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ vi è formazione del composto $\text{Sr SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ tipo glauberite che si dimostra quale prodotto di una reazione che si svolge allo stato solido con notevolissimo effetto termico.

Chimica. — *Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti* ⁽¹⁾. Nota IV di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Come uno di noi fece rilevare in una Nota precedente ⁽³⁾, i risultati ottenuti colle coppie di cloruri di elementi monovalenti sperimentate, rendono interessante sperimentare anche le coppie del cloruro di cesio coi cloruri degli elementi già presi in considerazione: e ciò, tanto per osservare la tendenza a dare soluzioni solide, quanto la tendenza a dare combinazioni.

Le coppie di questo sale coi cloruri degli altri elementi alcalini erano già state sperimentate da F. S. Žemčuzny e C. Rambach ⁽⁴⁾ nelle loro più volte citate ricerche.

Ci parve interessante completarne la serie, sperimentando così il comportamento del cloruro di cesio coi cloruri di rame (rameoso), argento, e tallio (tallosi). Solamente in questi ultimi tempi ci riuscì di procurarci la quantità di cloruro di cesio sufficiente per poter sperimentare i sistemi sopra detti.

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 20, II, 503, an. 1911.

⁽⁴⁾ Zeit für an. Chem., 65, 403, n. 1910.