

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

Chimica. — *Sulla tendenza a combinarsi tra alogenuri e fosfati dello stesso metallo.* III. *Fluoruro, cloruro e fosfato di piombo* <sup>(1)</sup>. Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(2)</sup>.

Si trovano in natura numerosi composti complessi tra i cloruri, o fluoruri da un lato e gli orto-fosfati, -arseniati, -vanadati di alcuni metalli bivalenti dall'altro <sup>(3)</sup>.

In una serie di composti, tra soli fluoruri e fosfati, i due componenti si trovano in proporzioni equimolecolari secondo la formula generale:  $MFl_2 \cdot M_3(PO_4)_2$ , [M = Mg, Ca, Fe, Mn]: questi sali doppiii costituiscono quei minerali che appartengono al gruppo delle *wagneriti*; composti di questo tipo non esistono invece in natura nè per i cloruri, nè per gli arseniati e vanadati.

In altra serie di composti più vasta e comprensiva i due sali si trovano in proporzione come 1 : 3 secondo le formule generali:  $MFl_2 \cdot 3M_3R_2$  e  $MCl_2 \cdot 3M_3R_2$  [M = Ca, Pb ed anche Mn; R =  $PO_4$ ,  $AsO_4$  e  $VO_4$ ]: i minerali di questa composizione sono molto più diffusi ed appartengono al gruppo delle *apatiti*.

Era interessante uno studio termico per vedere tra questi composti quali si possano formare per semplice fusione dei singoli sali e per ricercare le proprietà dei composti in relazione anche con i componenti. In questo senso furono condotte le esperienze qui esposte tra il fluoruro e il cloruro di piombo e il fosfato dello stesso metallo. Sarebbe stato soprattutto interessante compiere questo studio sui sali di calcio; infatti di questi sali si trovano in natura ambedue le specie di apatiti, ed è stato descritto anche il minerale del tipo delle *wagneriti*; i sali di calcio però non si prestano a questo studio dati i punti di fusione assai elevati dei componenti.

Ho compiuto perciò lo studio sui sali di piombo, di cui è solo noto il minerale piromorfite:  $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ : le ricerche furono compiute in modo completo per il sistema fluoruro-fosfato: per il sistema cloruro-fosfato data la volatilità dell'un componente, il cloruro, ho dovuto limitarmi ad alcune osservazioni generali qualitative.

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

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 agosto 1912.

<sup>(3)</sup> Dana, *A System of Mineralogy*, 6<sup>a</sup> ediz. 1909, pagg. 762-775.

*Fluoruro di piombo. - Ortofosfato di piombo.*

I sali puri e le miscele vennero fusi in crogiolo di platino situato in un forno a resistenza di nichel: le temperature vennero lette con la pila termoelettrica Pt-Pt Rd immersa direttamente nella massa: questa era costituita da circa 20 grammi di sostanza.

Il punto di solidificazione del fluoruro puro venne trovato a  $820^{\circ}$ : esso concorda sufficientemente con quello dato da Sandonnini ( $824^{\circ}$ )<sup>(1)</sup>.

Il punto di solidificazione del fosfato non era noto: esso risultò a  $1006^{\circ}$ : dalla curva di raffreddamento del sale puro, seguita fino a  $200^{\circ}$ , risultò anche una trasformazione a  $782^{\circ}$ .

La curva di cristallizzazione primaria scende dal punto di solidificazione del fluoruro,  $824^{\circ}$ , sino a  $678^{\circ}$ , a circa 75 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ ; da questa temperatura sale sino ad un massimo, a  $1046^{\circ}$ , a circa 75 %  $Pb_3(PO_4)_2$ , e poi ridiscende al punto di solidificazione del fosfato,  $1006^{\circ}$ .

Alla temperatura del massimo si ha la cristallizzazione di un composto della concentrazione corrispondente  $PbF_2 \cdot 3 Pb_3(PO_4)_2$  (\*).

Le miscele da 0 a 10 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  hanno un arresto eutettico a  $678^{\circ}$ , la concentrazione di questo eutettico è circa 7,5 % molecole  $Pb_3(PO_4)_2$ .

Le miscele da 15 a 75 % mol. non danno l'arresto eutettico accennato. Anche le miscele da 75 a 100 % mol. danno il solo rallentamento all'inizio di cristallizzazione e nessun altro arresto di natura eutettica. Il composto  $PbF_2 \cdot 3 Pb_3(PO_4)_2$  dà quindi una serie di soluzioni solide per concentrazioni da 10 a 75 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  con il fluoruro, e dà una serie continua di soluzioni solide con il fosfato. I due rami della curva di cristallizzazione primaria da 7,5 a 75 e da 75 a 100 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  segnano il depositarsi di soluzioni solide tra composto e fluoruro e rispettivamente tra composto e fosfato.

Dalla curva di cristallizzazione del composto  $PbF_2 \cdot 3 Pb_3(PO_4)_2$  risulta che esso subisce una trasformazione a  $696^{\circ}$ . Questa nuova modificazione del composto si comporta in modo diverso che la precedente con il fluoruro e con il fosfato.

Nel sistema fluoruro-composto per le miscele da 10 a 75 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  si nota nel raffreddamento della massa completamente solidificata un rallentamento e quindi un arresto a temperatura costante. La curva che si può costruire in base alle temperature di rallentamento ottenute è costituita di due rami che scendono dalla temperatura eutettica,  $678^{\circ}$ , e dalla

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. 20, I, 172 (1911).

(\*) In seguito le concentrazioni verranno sempre espresse nella quantità totale di fosfato.

temperatura di trasformazione del composto, 690°, e si incontrano a circa 33 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ , a 480°: questa temperatura è quella dell'arresto accennato, la cui durata massima corrisponde appunto alla concentrazione anzidetta del 33 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ .

Lungo il ramo da 10 a 33 % i cristalli misti che si erano formati nella solidificazione, si scompongono separando il fluoruro: si ottengono così cristalli misti sempre più ricchi in composto fino alla concentrazione di 33 %.

Lungo il ramo da 75 a 33 % i cristalli misti si scompongono separando il composto nella modificazione stabile a più bassa temperatura: si ottengono così cristalli misti sempre meno ricchi in composto fino alla concentrazione di 33 %.

Per tutte le concentrazioni di cui si è parlato, le concentrazioni dei cristalli misti, lungo il raffreddamento, si spostano sino a giungere alla concentrazione del 33 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ : raggiunta questa composizione, a 480°, i cristalli misti si scindono in modo completo in fluoruro e in composto nella modificazione stabile a più bassa temperatura. Anche le miscele da 0 a 10 % danno l'arresto a 480°; infatti nella separazione eutettica a 678° si separano accanto a fluoruro puro, cristalli misti tra fluoruro e composto della composizione dei cristalli misti limiti; essi poi si scindono lungo la curva di smistamento e la scissione si completa a 480°.

TABELLA.

% molecolare $Pb_3(PO_4)_2$	% in peso $Pb_3(PO_4)_2$	Inizio di cristallizza- zione	Temperatura di trasforma- zione	Temper. di smi- stamento e di trasforma- zione	Equilibrio invariante		Equilibrio invariante	
					Tempe- ratura	Durata per 20 gr.	Tempe- ratura	Durata per 20 gr.
0	0	820°	—	—	—	—	—	—
2,5	7,80	775	—	—	678°	40''	480°	10''
5	14,82	726	—	—	678	80	480	30
7,5	21,14	—	—	—	678	150	480	40
10	26,86	726	—	—	678	60	480	60
15	36,85	790	—	647°	—	—	480	70
20	45,25	840	—	612	—	—	480	80
25	52,45	866	—	594	—	—	480	100
30	58,08	906	—	?	—	—	480	120
35	63,52	936	—	?	—	—	480	100
40	68,81	960	—	558	—	—	480	60
50	76,80	996	—	628	—	—	480	40
60	83,22	1020	—	674	—	—	480	40
65	86,20	1032	—	685	—	—	480	20
75	90,85	1046	?	696	—	—	—	—
80	92,83	1042	?	692	692	?	—	—
85	94,83	1038	804	732	692	?	—	—
90	96,75	1033	796	765	686	?	—	—
93	97,73	1024	796	776	—	—	—	—
95	98,40	1024	794	780	—	—	—	—
100	100	1006	782	782	—	—	—	—

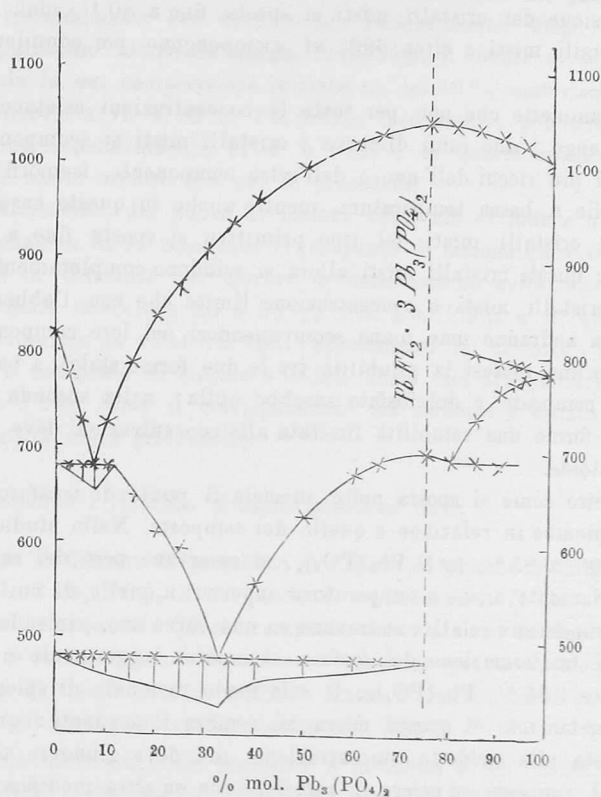


FIG. 1. —  $\text{PbF}_2 - \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ .

La solubilità fra il fluoruro e questa modificazione del composto stabile a bassa temperatura è quindi praticamente nulla.

Nel sistema composto-fosfato pure si notano nel raffreddamento dei rallentamenti, le cui temperature sono rappresentate da due rami di curva che dal punto di trasformazione del composto,  $696^\circ$ , e dal punto di trasformazione del fosfato,  $782^\circ$ , scendono a  $692^\circ$ , a circa 80 % mol.  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ . Le miscele da 80 a 90 % all'incirca a questa temperatura, mostrano inoltre un arresto di cui non si può apprezzare esattamente la durata: per le miscele da 90 a 100 % l'arresto non si scorge; probabilmente esso non è visibile perchè la variazione termica è piccolissima: non possiamo dire se questo arresto esista per le miscele da 80 a 75 % perchè le temperature del rallentamento sono assai prossime alla temperatura dell'arresto.

Se si ammette che gli arresti eutettici esistano per tutte le concentrazioni, da 75 a 100 % lungo i due rami di curva si separano dai cristalli

misti il composto e il fosfato nelle forme stabili a bassa temperatura, mentre la composizione dei cristalli misti si sposta fino a 80 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ : questi cristalli misti a circa 690° si scompongono poi completamente nei componenti.

Se si ammette che non per tutte le concentrazioni esistano gli arresti eutettici, lungo i due rami di curva i cristalli misti si scompongono in cristalli misti più ricchi dell'uno o dell'altro componente, isomorfi con la sua forma stabile a bassa temperatura, mentre anche in questo caso la composizione dei cristalli misti del tipo primitivo si sposta fino a 80 % mol.  $Pb_3(PO_4)_3$ : questi cristalli misti allora si scindono completamente nelle due specie di cristalli misti a concentrazione limite che con l'abbassarsi della temperatura andranno man mano scomponendosi nei loro componenti.

Nella prima ipotesi la solubilità tra le due forme stabili a bassa temperatura del composto e del fosfato sarebbe nulla; nella seconda esisterebbe tra le due forme una solubilità limitata alle concentrazioni dove manca l'arresto eutectoide.

Ho detto come si sposta nelle miscele il punto di trasformazione del fosfato di piombo in relazione a quello del composto. Nello studio delle miscele da 100 a 85 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$ , si osservano però dei rallentamenti nel raffreddamento anche a temperature superiori a quelle di cui ho già parlato: le temperature relative si trovano su una curva che, partendo dalla temperatura di trasformazione del fosfato, si innalza leggermente e non si può seguire oltre l'85 %  $Pb_3(PO_4)_2$ . Il solo modo razionale di spiegare la presenza e l'andamento di questa curva mi sembra il seguente: questa curva non s'arresta alla suddetta concentrazione, ma deve giungere alla concentrazione del composto, ed essere in relazione con un'altra modificazione e con un'altra temperatura di trasformazione del composto. Il calore che si sviluppa in questa trasformazione deve essere assai piccolo così da non poter notare nessuna variazione nel raffreddamento sia del composto, sia delle miscele dove esso si trova in eccesso. Questa curva superiore segna quindi le temperature di trasformazione dei cristalli misti che si erano formati nella solidificazione e che permangono tra queste due modificazioni del composto e del fosfato. Nelle miscele con meno di 75 mol. % di fosfato tale trasformazione dovrebbe pure ritrovarsi con una curva di trasformazione discendente fino a raggiungere il ramo che da 696° scende a 480°: non è però possibile prevedere con precisione l'andamento totale.

## 2. Cloruro di piombo - Ortofosfato di piombo.

Come ho già detto, ho dovuto limitarmi ad alcune esperienze generali data la grande volatilità del cloruro di piombo.

Riscaldare al solito in crogiolo di platino le miscele al 25 e 50 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  si notò, prima ancora che la massa fosse completamente fusa, un

grande sviluppo di fumi bianchi dovuti a sublimazione del cloruro; procedendo nel riscaldamento essi diminuirono sensibilmente. Dopo aver riscaldato per parecchio tempo la massa, determinai il punto di solidificazione della miscela la cui composizione iniziale era del 50 %, esso risultò a 1100°. Anche le miscele a 75 e 85 %  $Pb_3(PO_4)_2$  fuse diedero poi come punto di solidificazione rispettivamente 1104° e 1100°; in queste miscele la volatilizzazione è molto minore che per le precedenti.

L'innalzamento del punto di fusione osservato ci induce a concludere per la formazione di un composto il cui punto di fusione giace sopra 1100°: siccome poi la volatilità del cloruro è assai minore nelle miscele a 75 e 85 % che nelle miscele a 25 e 50 % mol.  $Pb_3(PO_4)_2$  e in queste stesse miscele diminuisce la volatilità con l'allontanarsi del cloruro, è presumibile che anche il composto di cloruro e fosfato abbia una composizione prossima al rapporto 1 : 3, come il corrispondente tra fluoruro e fosfato e come si trova in natura nella piromorfite.

Riassumendo i risultati ottenuti possiamo dire:

1° Tra il fluoruro di piombo e il fosfato di piombo si forma un composto  $PbF_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$  il cui punto di solidificazione (1046°) è superiore a quello dei componenti: questo composto esiste almeno in due e probabilmente in tre modificazioni. Si poté però osservare sperimentalmente una sola temperatura di trasformazione a 696°. Anche il fosfato esiste in due modificazioni il cui punto di trasformazione è a 782°;

2° tra la forma  $\alpha$  del composto e la forma  $\alpha$  del fosfato esiste completa solubilità; anche tra la forma  $\alpha$  del composto e il fluoruro esiste estesa solubilità allo stato solido;

3° tra la presunta forma  $\beta$  del composto e la forma  $\beta$  del fosfato esiste pure probabilmente completa solubilità; tra la forma  $\beta$  del composto e il fluoruro dovrebbe pure esistere una serie di cristalli misti con campo di esistenza non ben definibile;

4° tra la forma  $\gamma$  del composto e la forma  $\beta$  del fosfato esiste una solubilità nulla o assai limitata: tra la forma  $\gamma$  del composto e il fluoruro la solubilità è nulla;

5° anche tra cloruro di piombo e fosfato di piombo si forma un composto corrispondente probabilmente a quello tra fluoruro e fosfato: il suo punto di solidificazione è superiore a 1100°;

6° il composto tra fluoruro e fosfato corrisponderebbe a quello che si trova in natura per i sali di calcio (apatite) il composto tra cloruro e fosfato corrisponderebbe alla piromorfite: il composto del tipo delle wagneriti anche nelle esperienze termiche non esiste.

*Nota aggiunta durante la correzione delle bozze.*

Nel fascicolo del 15 settembre del Centralblatt f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie (1912, n. 18) è comparsa una Nota del prof. R. Nacken col titolo *Ueber die Bildung des Apatits*. Egli riferisce su risultati, ancora incompleti, di esperienze sulla formazione delle apatiti e wagneriti clorifere e fluorifere. Senza entrare nel contenuto di questo lavoro che si occupa di un argomento assai strettamente connesso a quello da me trattato, mi limiterò a fare osservare che la assoluta indipendenza dei due lavori risulta dalla data della loro presentazione.

M. A.

Chimica. — *Sui solfoalluminati d'argento*. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Chimica. — *Sui borati. Sistema  $B^2O^3-(NH^4)^2O-H^2O$  a  $30^\circ$* . Nota di A. SBORGÌ, presentata dal Socio R. NASINI.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali di uranio*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e OLGA GRECO D'ALCEO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Patologia-vegetale. — *Su la supposta origine europea del cranco americano del castagno*. Nota di G. PANTANELLI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Patologia vegetale. — *Sulla recettività del frumento per la carie in rapporto al tempo di semina*. Nota di O. MUNERATI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.