

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

poichè le $B_{i,h}^{(k-1)}$ soddisfanno alle (8), avremo per le (9)

$$(14) \quad F_{k-1}(x, y) = \sum_{i,h=1}^{q_{k-3}} \varphi_i^{(k-2)}(x) \psi_i^{(k-2)}(y);$$

donde per l'ultima delle (7)

$$F_k(x, y) = \sum_{i=1}^{q_{k-3}} \sum_{h=1}^n \frac{B_{hi}^{(k)}}{\lambda_h} \varphi_i^{(k-2)}(x) \psi_h(y).$$

Perciò tenendo conto della (12)

$$F_k(x, y) = \sum_{i,h=1}^{q_{k-3}} B_{hi}^{(k)} \varphi_i^{(k-2)}(x) \left\{ \frac{\psi_h(y)}{\lambda_h} + \sum_{r=0}^{k-3} \sum_{s=1}^{q_{r-1}-q_r} \frac{\mu_{h,s}^{(k-3,k-r-3)}}{\lambda_{q_r+s}} \psi_{q_r+s}(y) \right\},$$

e per la (11)

$$(15) \quad F_k(x, y) = \sum_{i,h=1}^{q_{k-3}} B_{h,i}^{(k)} \varphi_i^{(k-2)}(x) \psi_h^{(k-2)}(y).$$

Chimica. — *Sui solfoalluminati d'argento* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Le ricerche che comunico sui solfoalluminati sono in relazione con quelle da me iniziate sui solfosilicati, che ho già in parte reso note ⁽²⁾.

Lo studio di questi solfosali interessa per le conoscenze sul comportamento, come solfoanidridi, dei solfuri di silicio e di alluminio; comportamento finora assai poco studiato. I solfuri di silicio, SiS_2 , d'alluminio, Al_2S_3 , di boro, B_2S_3 , sono nettamente distinti dagli altri solfuri omologhi per le loro proprietà chimiche; i loro caratteri fisici si allontanano pure notevolmente dagli ossidi degli stessi elementi: presentano la massima diversità che sussista fra solfuro e ossido di uno stesso elemento.

Un confronto dei solfosali con gli ossisali degli elementi su citati, e con i solfosali di elementi a eguale grado di valenza presenta un interesse generale.

Ma anche altre considerazioni mi hanno indotto allo studio di questi solfosali: le relazioni che essi possono avere con gli oltremari. Pure nella

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

⁽²⁾ Rendiconti del R. Istituto Lombardo, 1912, pag. 183.

ipotesi più moderna ⁽¹⁾ che i colori degli oltremari siano dovuti ad una dispersione di solfo, ad una soluzione colloidale di solfo, in seno a sali diversi, più comunemente poliborati o silicoalluminati alcalini, rimane però ancora oscuro il meccanismo con il quale si stabilisce la dispersione. Se cioè la dispersione di solfo sia dovuta ad una dissociazione di polisolfuri, oppure ad una dissociazione di composti ossigenati del solfo, come iposolfiti. La questione dell'importanza della funzione dei solfuri e dei composti ossigenati del solfo, per il problema degli oltremari è tutt'ora aperta. E mi sembrò interessante riprendere lo studio sugli oltremari partendo da solfosali puri, esenti da ossigeno.

Per le relazioni dei solfosali con gli oltremari ricorderò infine che gli oltremari rossi di boro si ottengono introducendo in essi effettivamente solfuro di boro ⁽²⁾.

Le indagini sui solfoalluminati d'argento non costituiscono che una ricerca preliminare sui solfoalluminati, e intendo occuparmi specialmente di quelli alcalini. I solfoalluminati come i solfosilicati che ho su citati non possono venir prodotti che per fusione e per lo studio di essi occorre applicare l'analisi termica.

PARTE SPERIMENTALE.

La preparazione dei solfoalluminati venne compiuta in parte con metodo analogo a quello da me usato per la preparazione dei solfosilicati d'argento ⁽³⁾: cioè venne compiuta la solforazione di miscele di argento e alluminio con idrogeno solforato puro e secco, a temperature da 900° a 1200°. L'argento era puro in minuti cristalli, l'alluminio del più puro (circa 99%) in trucioli.

La solforazione delle miscele di alluminio e argento procede però assai stentatamente, per il fatto che l'argento fuso viene presto a ricoprirsi di uno strato di solfuri fusi molto ricco di solfuro d'alluminio, che protegge il metallo sottostante. Per procedere più speditamente ricorsi alla riduzione del solfuro d'argento con l'alluminio metallico, sempre in corrente di idrogeno solforato, portando il tutto a temperature di circa 1100°-1200°. Anche impiegando solfuro e alluminio nei rapporti $3 \text{ Ag}_2\text{S} : 2 \text{ Al}$, agendo in atmosfera solforante non ottenni che miscele di solfuro di argento e d'alluminio, la composizione delle quali variò nelle mie esperienze dal 25% al 15% in Ag_2S . In ogni preparazione potevo ottenere circa 15 gr. di prodotto.

Il solfuro d'argento venne preparato, per via ignea, come già altrove ho descritto.

⁽¹⁾ Abegg's Handb. anorg. Chemie, III, 1, pag. 128. M. I. Hoffmann, Chem. Industrie, 1911, pag. 699; Zeit. chem. Ind. für Colloide, 1912.

⁽²⁾ Vedi M. I. Hoffmann, Chem. Ind., loc. cit.

⁽³⁾ Rendiconti R. Ist. Lombardo loc. cit.

Le fusioni di solfuro d'argento e d'alluminio intaccano la porcellana e ne provocano la rottura. ho dovuto usare navicelle e crogiuoli di grafite: rispetto a questa sostanza, almeno alle temperature alle quali ho operato, i prodotti da me usati si mostrarono inerti.

Le analisi termiche vennero eseguite pure in corrente di idrogeno solforato ⁽¹⁾, in crogiuoli di grafite. La pila termoelettrica (platino-platino rodato) era difesa da un tubetto di porcellana. Le curve di raffreddamento vennero seguite fino a 650°; la velocità di raffreddamento era di 0,3°-0,4° al secondo. La quantità di sostanza impiegata per le analisi termiche era di 10 gr: in molti casi le analisi vennero ripetute con 15 gr. di miscela. Le durate si riferiscono a 10 gr. di miscela.

La composizione delle varie fusioni venne controllata con l'analisi dopo la misura termica: l'intera massa di sostanza venne polverizzata (ciò che fu possibile fino circa al 90 % di Ag₂S) rapidamente; dalla polvere prelevavo il saggio per le analisi.

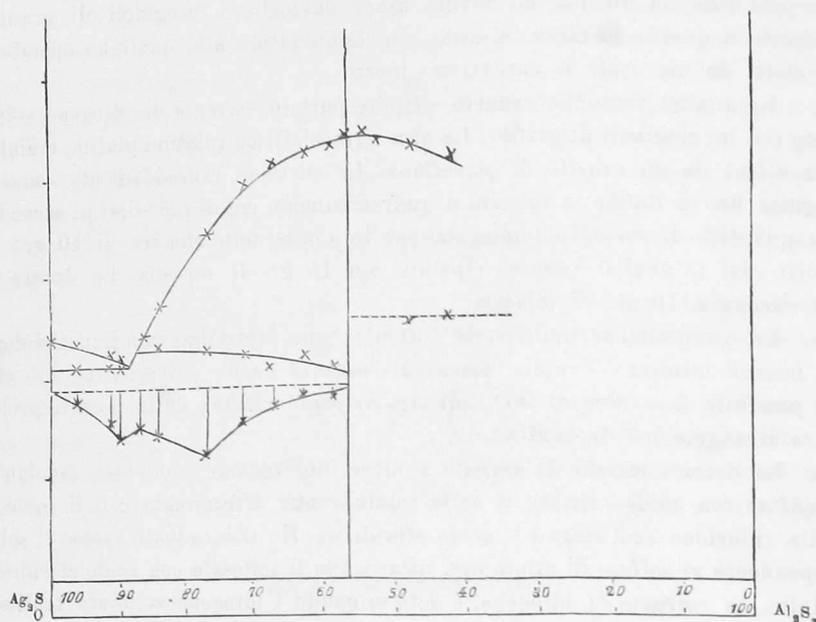
Le determinazioni di argento e alluminio vennero compiute ossidando i solfuri con acido nitrico; il solfo totale venne determinato con il metodo della riduzione con stagno e acido cloridrico. Ho determinato spesso il solfo rispondente al solfuro di alluminio, attaccando il solfosale con acido cloridrico diluito, in corrente di idrogeno, e determinando l'idrogeno solforato svoltosi.

La tabella seguente riassume i risultati termici ottenuti.

Numero	Composizione centesimale in peso	Inizio della cristallizzazione	Primo arresto	Durata in secondi	Secondo arresto	Durata in secondi
1	Ag ₂ S 100	C° 836	—	—	—	—
2	95.9	830	C° 812	20	—	—
3	91.2	823	814	40	—	—
4	89.5	818	814	70	—	—
5	86.8	835	825	60	—	—
6	84.0	870	828	70	—	—
7	76.5	944	826	90	—	—
8	71.2	998	820	50	—	—
9	66.9	1010	810	30	—	—
10	61.7	1015	817	10	—	—
11	58	1027	809	20	—	—
12	56.9	1032	—	—	—	—
13	54.0	1037	—	—	—	—
14	51.4	1030	—	—	—	—
15	46.9	1026	—	—	C° 840	—
16	41.4	1012	—	—	847	20

⁽¹⁾ L'impiego dell'idrogeno solforato l'ho trovato assai utile con i solfosali di argento e di piombo. I solfuri di questi due metalli fondono in corrente di questo gas senza subire alcuna decomposizione. Non ho mai trovato un contenuto anomalo di solfo nei solfosali che ho studiati.

I dati termici corrispondono al diagramma seguente:



Le miscele più ricche del 40 % in Al_2S_3 fornirono dati termici non ben decisi. Queste miscele si alterano anche con grande rapidità all'aria umida.

Le miscele dal 20 % al 30 % di Al_2S_3 sono fuse fra 900° e 1050° : si presentano dopo raffreddamento come masse compatte, apparentemente omogenee, dure che si spezzano in scaglie di colore giallo dorato.

Come si vede la curva di fusione presenta un massimo poco pronunciato a 1035° , compreso fra il 54 % e il 57 % di Ag_2S , come ho verificato in prove diverse. Dai dati termici, quali mi risultarono, non si poteva dedurre con sicurezza quale composto fosse presente: fra quelle due concentrazioni sono compresi i due rapporti molecolari più semplici $3 \text{Ag}_2\text{S} : 5 \text{Al}_2\text{S}_3$, ($\text{Ag}_2\text{S} 55.2\%$) e $4 \text{Ag}_2\text{S} : 5 \text{Al}_2\text{S}_3$ ($\text{Ag}_2\text{S} 56.8\%$). Ho dovuto decidere per il rapporto $4 \text{Ag}_2\text{S} : 5 \text{Al}_2\text{S}_3$ per le seguenti ragioni ⁽¹⁾:

Che le miscele 56-57 % Ag_2S si mostrano sempre composte omogeneamente di cristalli bene appariscenti di colore giallo carnicino, di composizione costante. Che inoltre sono riuscito ad isolare di questi cristalli, a composizione costantemente superiore al 56 % in Ag_2S , tanto dalle miscele più ricche di solfuro d'argento, quanto da quelle più ricche in solfuro d'al-

⁽¹⁾ Osserverò che il rapporto $4 \text{Ag}_2\text{S} : 5 \text{Al}_2\text{S}_3$ è ben distinto dal rapporto più semplice $\text{Ag}_2\text{S} : \text{Al}_2\text{S}_3$ che corrisponde al 62,2 % di Ag_2S .

luminio: ciò approfittando di fenomeni di liquazione molto bene evidenti. Cito i seguenti esempi:

Dalla miscela a concentrazione di	I cristalli separati avevano la composizione
Ag ₂ S su cento 58,05	Ag ₂ S su cento 56,49
" 51,38	" 57,05
" 46,94	" 57,28

Le analisi vennero eseguite con tutte le cautele del caso, trattandosi di sostanze sensibili all'umidità atmosferica.

Le miscele a concentrazione anche di poco superiore al 56,8% mostrarono nella massa, dopo raffreddamento delle zone di solfosale colore ardesia, ben distinte dal resto della massa costituita dai cristalli che ho su descritti. Queste parti ardesia avevano un contenuto assai superiore in solfuro d'argento. Le miscele oltre il 70% di Ag₂S hanno colore ardesia.

L'arresto eutectico, che varia fra 828°-810°, presenta una curva dei tempi anomala; probabilmente tale andamento anomalo è dovuto alla separazione di un composto decomponibile, la cui temperatura di formazione è assai vicina a quella eutectica inferiore, per modo che i due arresti si confondono. Il composto sarebbe compreso fra i 70 e 60% moli di Ag₂S. Conforta questa ipotesi il fatto che le miscele a tenore di Ag₂S inferiore all'eutectica presentarono l'arresto costantemente con sopraraffreddamenti a differenza delle altre. Casi simili vennero d'altra parte osservati anche recentemente (1).

Il composto 4 Ag₂S:5 Al₂S₃ è di colore giallo carneo, come dissi, in cristalli facilmente friabili, molto rifrangenti. Al microscopio di polarizzazione i cristalli si mostrarono otticamente omogenei, birifrangenti: debbo queste osservazioni alla cortesia del prof. E. Repposi che ringrazio vivamente.

Riferisco alcuni dati analitici riguardanti questo sale:

Trovato su cento	Calcolato per 4 Ag ₂ S.5 Al ₂ S ₃
Ag. 49,19	49,50
Al 15,74	15,53
Al ₂ S ₃ 43,06	43,14

Il solfuro d'alluminio s'intende dedotto dall'idrogeno solforato svoltosi per trattamento con acido cloridrico diluito, come dissi. Il contenuto in ferro e in silicio, impurità assai difficilmente evitabili, venne ridotto al minimo nei prodotti ottenuti. Ad esempio, nella determinazione precedente riscontrai il 0,30% di silice.

Concludendo, nel tratto di sistema studiato, si incontra il solfosale 4 Ag₂S.5 Al₂S₃ che fonde inalterato a 1035°, e con molta probabilità un

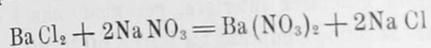
(1) C. Sandonnini. Questi Rendiconti.

altro composto, decomponibile a 825°, la cui composizione è compresa fra i 70 e 60 moli, su cento, di Ag_2S ($2\text{Ag}_3\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$?).

A quanto io sappia, mancano composti analoghi al primo composto descritto: si incontrerebbero rapporti molecolari vicini in una cuprobismutite naturale, $3\text{CuS} \cdot 4\text{Bi}_2\text{S}_3$ ⁽¹⁾. Si potrebbe forse ritrovare qualche analogia nell'ossialuminato $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, che anche ricerche recenti hanno bene definito ⁽²⁾.

Chimica. — Gli equilibrii nel sistema: cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua ⁽³⁾. Nota di ANGELO COPPADORO, presentata dal Socio R. NASINI ⁽⁴⁾.

Il processo industrialmente più usato per la preparazione del nitrato di bario è quello fondato sul doppio scambio fra cloruro di bario e nitrato di sodio in soluzione acquosa. Lo studio di tale processo presuppone lo studio della coppia reciproca di sali:



in presenza di acqua.

In tale caso le sostanze presenti sono: acqua, cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio; ma sebbene esse sieno cinque, pure si tratta di un sistema quaternario, perchè — data la equazione precedente che lega fra loro i quattro sali — quando sieno note le quantità di tre qualunque di essi, è implicitamente indicata la quantità del quarto sale.

Questo sistema quaternario contiene quattro sistemi ternarii formati dalle coppie di sali con un ione a comune in presenza di acqua; l'esame di questi sistemi ternarii, da varii autori fatto a temperature poco diverse da quella da me adottata (il quarto sistema fu da me già esaminato a 0°) ⁽⁵⁾, mostra che non ha mai luogo la formazione di un sale doppio fra due di questi sali con un ione a comune: si ha il fenomeno generale che la presenza di un sale con un ione a comune diminuisce la solubilità dell'altro sale. Tali esperienze furono da me ripetute a 30°, temperatura scelta per lo studio completo della coppia reciproca.

⁽¹⁾ Vedi M. Bauer. Lehrbuch der Miner, pag. 488.

⁽²⁾ E. S. Shepkerd e G. A. Rankin, Zest. anorg. Chemie 71 (1911), pag. 58.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Tecnico di Asti (1912).

⁽⁴⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 ottobre 1912.

⁽⁵⁾ Gazz. Chim. Ital., XLII, parte I (1912). A questa Nota rimando per le modalità sperimentali.