

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

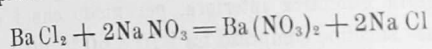
1912

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.

I. — Il sistema: acqua, cloruro di sodio, nitrato di sodio.

Questo sistema fu già esaminato a 15° da G. Bodländer (1) e a 20° da W. W. J. Nicol (2).

TABELLA I.
Composizione della soluzione a 30°.

PERCENTUALE IN PESO			IN 100 MOLECOLE			SOSTANZA DI FONDO
% H ₂ O	% NaCl	% NaNO ₃	mol. H ₂ O	mol. (NaCl) ₂	mol. (NaNO ₃) ₂	
50,84	—	49,16	90,717	—	9,283	NaNO ₃
52,56	4,05	43,39	90,966	1,090	7,944	"
53,41	10,82	35,77	—	—	—	"
53,53	10,89	35,58	90,781	2,839	6,380	"
53,95	12,46	33,59	90,747	3,246	6,007	NaNO ₃ + NaCl
53,75	12,50	33,75				
54,67	12,95	32,38	—	—	—	NaCl
54,87	13,11	32,02	91,037	3,345	5,618	"
59,79	16,14	24,07	92,247	3,836	3,917	"
69,70	23,30	7,00	94,184	4,839	0,977	"
73,53	26,47	—	94,758	5,242	—	"

Graficamente, questo sistema è rappresentato da due sole curve di saturazione, che si incontrano nel punto B che corrisponde alla soluzione satura di entrambi i sali (ved. figura). Anche l'esame dei resti esclude la presenza, nelle fasi solide, di sali doppi.

II. — Il sistema: acqua, cloruro di sodio, cloruro di bario.

Questo sistema, a 30°, fu già esaminato da Schreinemakers e De Baat (3), in occasione dello studio del sistema quaternario: acqua, cloruro di sodio, cloruro di rame. Mi valgo quindi dei loro dati.

Anche in questo sistema hanno luogo rapporti molto semplici, perchè compaiono due sole fasi solide: BaCl₂ · 2H₂O, e NaCl.

La isoterma quindi, anche in questo caso è costituita da due sole curve di saturazione che si incontrano nel punto D; anche Rüdorff aveva escluso l'esistenza di sali doppi a 19°,4 (4).

(1) Zeit. für phys. Ch., 7, 358 (1891).

(2) Phys. Magaz. (5), 31, 369 (1891).

(3) Zeit. für phys. Ch., 65, 587 (1909).

(4) Berichte, 18, 1159 (1885).

III. Il sistema: acqua, cloruro di bario, nitrato di bario.

Étard (1) esaminò soltanto la solubilità del nitrato di bario in soluzioni sature di cloruro di bario fra -7° e 210° . Il sistema ternario non era mai stato studiato a nessuna temperatura. Anche qui la isoterma è costituita da due sole curve di saturazione, che si incontrano nel punto F.

TABELLA II.

Composizione della soluzione a 30° .

PERCENTUALE IN PESO			IN 100 MOLECOLE			SOSTANZA DI FONDO
% H ₂ O	% BaCl ₂	% Ba(NO ₃) ₂	mol. H ₂ O	mol. BaCl ₂	mol. Ba(NO ₃) ₂	
89,67	—	10,33	99,213	—	0,787	Ba(NO ₃) ₂
84,89	6,06	9,55	98,621	0,611	0,768	"
78,05	13,75	8,20	97,805	1,488	0,707	"
75,94	16,14	7,92	97,511	1,789	0,700	"
69,86	22,70	7,94	96,507	2,733	0,760	"
66,00	26,06	7,94	95,843	3,350	0,807	Ba(NO ₃) ₂ + BaCl ₂ · 2H ₂ O
66,02	26,14	7,84				
66,01	26,12	7,87	96,086	3,255	0,659	BaCl ₂ · 2H ₂ O
67,99	26,64	5,37				
68,96	26,91	4,13	96,357	3,246	0,397	"
71,04	27,38	1,58	96,636	3,216	0,148	"
72,4	27,6	—	96,813	3,187	—	"

IV. — Il sistema: acqua, nitrato di bario, nitrato di sodio.

A 0° , questo sistema fu già da me studiato dettagliatamente in vista della possibile esistenza di sali doppi, la formazione dei quali è invece da escludersi (2). Le esperienze furono ripetute a 30° , in modo perfettamente analogo. Le due curve di saturazione si incontrano nel punto N.

(1) Ann. Chim. phys. (7), 13, 275 (1894).

(2) loc. citato.

TABELLA III.

Composizione della soluzione a 30°.

PERCENTUALE IN PESO			IN 100 MOLECOLE			SOSTANZA DI FONDO
% H ₂ O	% Ba(NO ₃) ₂	% NaNO ₃	mol. H ₂ O	mol. Ba(NO ₃) ₂	mol. (NaNO ₃) ₂	
89,67	10,33	—	99,213	0,787	—	Ba(NO ₃) ₂
89,09	8,58	2,33	99,069	0,657	0,274	"
87,63	5,28	7,09	98,744	0,410	0,846	"
84,04	3,89	12,07	98,194	0,313	1,493	"
82,05	3,54	14,41	97,879	0,291	1,820	"
78,93	3,20	17,87	97,393	0,272	2,335	"
77,87	3,07	19,06	97,216	0,264	2,520	"
73,64	2,81	23,55	96,480	0,253	3,267	"
56,51	2,27	41,22	92,591	0,256	7,153	"
49,73	2,14	48,13	90,331	0,263	9,306	Ba(NO ₃) ₂ + NaNO ₃
49,61	2,08	48,31				
50,50	1,00	48,50	90,655	0,124	9,221	NaNO ₃
50,84	—	49,16	90,717	—	9,283	"

V. — Il sistema quaternario: acqua, nitrato di bario, cloruro di bario, nitrato di sodio, cloruro di sodio.

Per la rappresentazione, sia numerica che grafica, di questo sistema seguì il metodo proposto da Schreinemakers e da lui applicato allo studio della coppia: solfato di rame, cloruro ammonico, solfato ammonico, cloruro di rame (1).

Le esperienze consistettero nel preparare ed analizzare le possibili soluzioni sature di tre sali e le soluzioni sature di due sali in presenza di quantità variabili di un terzo sale, in modo da passare dalle soluzioni sature di tre sali a quelle sature di due soli sali, con un ione a comune, e prive affatto del terzo sale. Queste ultime sono le quattro soluzioni sature di due sali già esaminate durante lo studio dei quattro sistemi ternari, e sono solamente quattro, data l'assenza di sali doppi fra i sali con un ione a comune.

(1) Zeit. für phys. Ch., 69, 557 (1910).

Ognuna di queste soluzioni è graficamente rappresentata dal punto di incontro delle due isoterme del sistema ternario; ad esse corrispondono i quattro punti B, D, F, H della figura, la quale rappresenta la proiezione, sul piano, della piramide.

Sperimentalmente si conferma che le soluzioni sature di tre sali sono soltanto due: l'una è satura di $\text{Na}(\text{NO}_3)$, NaCl e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; l'altra, di NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{o}$, per meglio dire, delle due soluzioni sature, l'una è in equilibrio con le tre sostanze di fondo NaNO_3 , NaCl e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, l'altra con le tre NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Queste soluzioni, come pure le soluzioni sature di due sali in presenza di un terzo, si ottennero mettendo in presenza di una certa quantità d'acqua quantità varie di tre dei quattro sali in questione. Oltre alle soluzioni, vennero analizzati anche i rispettivi resti, la composizione dei quali permette di stabilire la composizione delle sostanze di fondo.

Nella seguente tabella riporto la composizione centesimale delle soluzioni e dei rispettivi resti.

TABELLA IV.

Composizione percentuale a 30°

Numero	DELLA SOLUZIONE					DEL RESTO					SOSTANZE DI FONDO
	H ₂ O	NaNO ₃	NaCl	Ba(NO ₃) ₂	BaCl ₂	H ₂ O	NaNO ₃	NaCl	Ba(NO ₃) ₂	BaCl ₂	
	1	53,50	33,12	12,28	1,10	—	48,65	34,85	15,53	0,97	
2	53,19	32,95	12,21	1,65	—	—	—	—	—	—	NaNO ₃ + NaCl + Ba(NO ₃) ₂
3	53,37	32,80	12,19	1,64	—	10,77	46,30	42,40	3,41	—	"
4	52,94	33,27	12,18	1,61	—	46,30	33,33	14,82	5,55	—	"
5	52,94	39,01	6,22	1,83	—	7,66	68,59	0,99	22,76	—	NaNO ₃ + Ba(NO ₃) ₂
6	52,23	34,79	11,33	1,65	—	44,64	41,07	8,93	5,36	—	"
7	68,26	—	9,51	7,52	14,71	12,04	—	0,80	26,47	60,69	Ba(NO ₃) ₂ + BaCl ₂ · 2H ₂ O
8	67,86	—	17,82	7,57	6,75	14,36	—	0,47	23,32	61,85	"
9	66,60	—	24,17	8,87	0,26	13,18	—	2,36	19,96	64,50	Ba(NO ₃) ₂ + BaCl ₂ · 2H ₂ O + NaCl
10	67,36	—	24,09	8,46	0,09	14,69	—	7,66	7,86	69,79	"
11	67,05	—	24,53	8,22	0,19	11,01	—	32,65	25,06	31,28	"
12	65,75	—	24,65	8,53	0,07	8,73	—	55,91	3,15	31,92	"
13	66,57	—	24,63	8,79	0,01	8,57	—	51,67	18,54	21,22	"

L'esame dei resti porta ad escludere anche nel sistema quaternario la esistenza di sali doppi o complessi; nei resti delle esperienze 7 a 13 bisogna tener presente che la massima parte dell'acqua è acqua di cristallizzazione del sale $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, per cui la quantità percentuale di acqua libera esistente in questi sette resti è molto piccola. Le esperienze 2, 3, 4 portarono a soluzioni d'identica composizione, cioè sature dei tre sali $NaNO_3$, $NaCl$ e $Ba(NO_3)_2$ (punto M); e parimenti le esperienze 9, 10, 11, 12, 13 portarono alla stessa soluzione satura dei tre sali $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaCl$ (punto N), sebbene e nell'uno e nell'altro caso si fosse partiti da quantità diverse dei tre sali.

Se ora, riferendoci al contenuto dei diversi sali in 100 molecole — intendendo per molecole i complessi molecolari equivalenti: $(NaCl)_2$, $(NaNO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$ — uniamo insieme le composizioni delle soluzioni del sistema quaternario con le composizioni delle soluzioni dei sistemi ternarii, sature di due sali con un ione a comune, possiamo con uno sguardo generale osservare qual'è l'andamento della solubilità di due sali con un ione a comune in presenza di quantità variabili di un terzo sale.

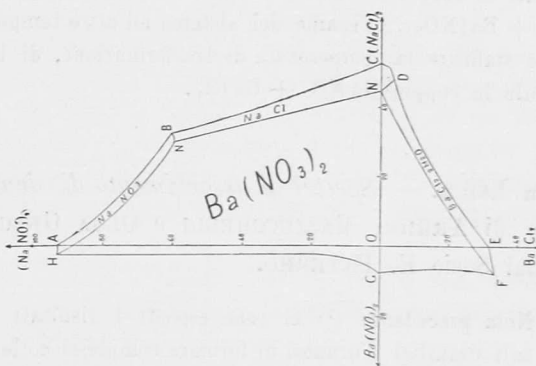
TABELLA V.

Composizione delle soluzioni in molecole per cento a 30°.

	% mol. H_2O	% mol. $(NaNO_3)_2$	% mol. $(NaCl)_2$	% mol. $Ba(NO_3)_2$	% mol. $BaCl_2$	SOSTANZE DI FONDO
B	90.747	6.007	3.246	0	0	$NaNO_3 + NaCl$
	90.721	5.947	3.204	0.128	0	"
M	90.648	5.965	3.196	0.191	0	$NaNO_3 + NaCl + Ba(NO_3)_2$
H	90.331	9.306	0	0.263	0	$NaNO_3 + Ba(NO_3)_2$
	91.033	7.104	1.646	0.217	0	"
	90.411	6.375	3.017	0.197	0	"
M	90.648	5.965	3.196	0.191	0	$NaNO_3 + NaCl + Ba(NO_3)_2$
D	94.751	0	4.819	0	0.430	$NaCl + BaCl_2 \cdot 2H_2O$
N	93.890	0	5.269	0.827	0.014	$NaCl + BaCl_2 \cdot 2H_2O + Ba(NO_3)_2$
F	95.843	0	0	0.807	3.350	$Ba(NO_3)_2 + BaCl_2 \cdot 2H_2O$
	95.454	0	2.046	0.724	1.776	"
	94.657	0	3.824	0.727	0.813	"
N	93.890	0	5.269	0.827	0.014	$Ba(NO_3)_2 + BaCl_2 \cdot 2H_2O + NaCl$
M	90.648	5.965	3.196	0.191	0	$NaNO_3 + NaCl + Ba(NO_3)_2$
N	93.890	0	5.269	0.827	0.014	$NaCl + Ba(NO_3)_2 + BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Dall'esame dei risultati qui sopra raccolti, si deduce che a 30° possono esistere in contatto colle soluzioni quattro corpi solidi: NaNO_3 , NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Poichè le soluzioni quaternarie sature di un corpo solido sono nello spazio rappresentate da una superficie, devono esistere nel caso nostro quattro superfici di saturazione; le loro proiezioni sul piano della piramide sono rappresentate nella figura:

AHMB	è la superficie di saturazione di	NaNO_3
BMNDC	"	"
DNFE	"	"
NFGHM	"	"
		NaCl
		$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$



Le curve, secondo le quali si intersecano a due a due le superfici di saturazione, sono le curve di saturazione, le quali rappresentano le soluzioni sature di due sostanze contemporaneamente. Queste curve sono cinque:

BM	è la curva di saturazione di	$\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$
HM	"	"
DN	"	"
FN	"	"
MN	"	"
		$\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
		$\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
		$\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

I punti in cui convergono a tre a tre le curve di saturazione sono i punti di saturazione. Essi rappresentano le soluzioni sature di tre sostanze; sono solamente due, e cioè:

M	è la soluzione satura di	$\text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
N	"	"
		$\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

I dati della tabella V sono quelli che servono a disegnare le curve di saturazione e i punti di saturazione, i quali, sia nella tabella che nel diagramma

sono indicati colle stesse lettere: ed è perciò che, in corrispondenza alle cinque curve di saturazione, la tabella è divisa in cinque parti orizzontali.

Le altre curve della figura, e precisamente quelle che delimitano il campo delle soluzioni sature, sono le isoterme dei quattro sistemi ternarii, sono cioè le curve di saturazione che rappresentano le soluzioni sature di un solo sale in presenza di un secondo sale con un ione a comune.

Dall'esame della figura si può dedurre quale sale solido può trovarsi in contatto con un altro sale solido in soluzione satura. Il NaNO_3 solido, p. es., può trovarsi in contatto con NaCl e con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ma non con $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; invece il NaCl e il $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ possono trovarsi in contatto con uno qualunque degli altri sali. Ciò viene a dirci che delle due coppie di sali, costituenti la coppia reciproca, è stabile alla temperatura di 30° la coppia $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; l'esame del sistema ad altre temperature sarebbe necessario per stabilire la temperatura di trasformazione, di là dalla quale è invece stabile la coppia $\text{NaNO}_3 + \text{BaCl}_2$.

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

In una Nota precedente ⁽¹⁾ si sono esposti i risultati di studi sulla capacità dei sali uranilici e uranosi di formare complessi colle ammine, e si è accennato che i risultati, soprattutto negativi, là ottenuti, erano stati confermati da osservazioni sugli spettri di assorbimento. Di questi ultimi appunto si occupa la Nota presente.

Gli spettri furono fotografati nel modo consueto, con un buon spettroscopio di A. Hilger, Londra, che dà tutto lo spettro visibile, fra le linee 778 e 390, avendo una lampada Nernst da 16 candele come sorgente luminosa, e un tubo Baly ⁽²⁾ per realizzare gli spessori variabili, che furono di mm. 5; 7,4; 10; 14,2; 20; 28,4; 40; 50; 65; 80. Si usarono per lo più le lastre Lumière al gelatino bromuro, che con quel dispositivo restavano impressionate (per una esposizione di 60^s) fra le 590 e 410; qualche volta le Pinacyanol bathed di Wratten e Wainwright, che restavano impressionate fra 700 e 415, con un minimo di sensibilità nel verde (500 a 560). Ai due estremi di ogni lastra si fotografava in ogni caso lo spettro dell'elio, come riferimento ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei, XXI, 2, 1912 (620-626).

⁽²⁾ Baly, Journ. chem. Soc., 85, 1031.

⁽³⁾ Per quanto concerne la lettura dei nostri spettri, che richiede la conoscenza delle relazioni fra distanze lineari e lunghezze di onda, questa, che è determinata dall'indice di rifrazione del prisma e forma e dimensioni dell'apparecchio, non potrebbe aversi in modo rigoroso se non con una formola assai complicata, nè i comuni manuali (Ostwald-Luther