

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCX.
1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* (1).

Nota II^a. di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

II. — Analisi termica.

Ho riferito in una Nota precedente (2) lo studio sulla solubilità allo stato solido a bassa temperatura e sul reciproco comportamento in soluzione acquosa delle tre coppie di sali: $K_2SO_4-K_2CrO_4$, $K_2CrO_4-K_2MoO_4$, $K_2SO_4-K_2MoO_4$. Le corrispondenti coppie con il wolframato potassico non poterono venir studiate per l'instabilità di questo sale nelle soluzioni acquose. Nelle esperienze eseguite ad alta temperatura, oltre le precedenti, furono prese in considerazione anche le tre coppie $K_2SO_4-K_2WO_4$, $K_2CrO_4-K_2WO_4$, $K_2MoO_4-K_2WO_4$.

I sali puri e le miscele saline vennero fusi in crogiolo di platino posto entro un forno elettrico a resistenza di filo di nichel. Le temperature vennero lette con un termoelemento Pt-Pt-Rd immerso direttamente nella massa e un galvanometro Siemens ed Halske.

I punti di solidificazione dei quattro sali risultarono:

K_2SO_4	1070°
K_2CrO_4	978
K_2MoO_4	926
K_2WO_4	894

Il punto di solidificazione del solfato potassico concorda (3), quantunque un po' inferiore, con quelli dati da Hüttner e Tammann (1074°), da Nacken (1076°), da Groschuff (1072°), da Jänecke (1074°), da Karandéeff (1074°): quello dato da Müller (1057°) è evidentemente troppo basso.

Il punto di solidificazione del cromato potassico fu trovato a una temperatura intermedia a quelle date da Žemčuzny (984°) e da Groschuff (971°).

I punti di solidificazione del molibdato e del wolframato potassico furono trovati da Hüttner e Tammann (4) rispettivamente a 926° e a 906°: mentre il primo concorda perfettamente con quello trovato da me, il secondo è alquanto superiore. La temperatura che ho dato più sopra è il valore massimo avuto

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

(2) Questi Rendiconti, XXI, 1, 667 (1912).

(3) Landolt-Börnstein, Tabellen, 4^a ediz., 1912.

(4) Zeit. f. anorg. Chemie, 43, 227 (1905).

con varii campioni: la solidificazione non avveniva mai con arresto così netto come per i tre sali precedenti. L'aggiunta di piccole quantità di alcali e di anidride, nel caso che il sale contenesse un eccesso dell'una o dell'altro, non ha presentato alcun vantaggio.

Come temperature di trasformazione di questi sali furono trovate:

K_2SO_4	585°
K_2CrO_4	666
K_2MoO_4	475
K_2WO_4	575

Per i primi due sali la trasformazione è accompagnata da un notevole sviluppo di calore e nel raffreddamento della massa si osserva un netto arresto di temperatura. Le temperature di trasformazione concordano sufficientemente con quelle osservate dagli autori precedenti. Per il solfato: Hüttner e Tammann 587°, Nacken 595°, Groschuff 586°, Jänecke 587°, Karandéeff 599°, Müller 588. Per il cromato: Žemčuzžny 679°, Groschuff 666°.

La trasformazione del molibdato e del wolframato al contrario è accompagnata da un lievissimo sviluppo di calore e l'effetto termico è difficilmente visibile. Hüttner e Tammann non osservarono nel raffreddamento alcun punto di trasformazione: essi stabilirono la temperatura di trasformazione approssimativa basandosi su alcune osservazioni: e cioè per il molibdato l'intorbimento a circa 200° della massa solidificata che a temperature superiori era chiara e cristallina: per il wolframato la polverizzazione a 300°-200° della crosta salina formatasi su un filo di platino per solidificazione del sale fuso. Essi conclusero che le temperature di trasformazione dei due sali sono intorno alle temperature sopra indicate. Le temperature di trasformazione dalle mie esperienze risultano superiori a quelle date da Hüttner e Tammann: agendo su 30 gr. di sostanza ho potuto osservare ripetutamente un lieve rallentamento nel raffreddamento a 475° per il molibdato, a 575° per il wolframato: lo sviluppo di calore che si ha nella trasformazione è assai piccolo e queste temperature hanno solo un valore approssimativo: la trasformazione dei due sali avverrebbe intorno a queste temperature.

1. K_2SO_4 - K_2CrO_4 .

Questo sistema fu studiato precedentemente da Groschuff ⁽¹⁾ che prese in considerazione sia le temperature di solidificazione che quelle di trasformazione delle miscele. Le esperienze che ho eseguito su questa coppia di sali per avere un confronto diretto con le altre concordano con i risultati avuti dal Groschuff.

La curva di cristallizzazione va dal punto di solidificazione del cromato a quello del solfato e si mantiene sempre intermedia costituendo quasi una retta.

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. Chemie, 58, 102 (1908).

TABELLA 1^a.

% in peso K ₂ SO ₄	% molec. K ₂ SO ₄	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	978°	666°
10	11.03	981	661
20	21.80	984	651
40	42.64	1002	639
50	52.73	1016	632
60	62.58	1026	623
80	81.67	1045	600
90	90.94	1056	592
100	100	1066	585

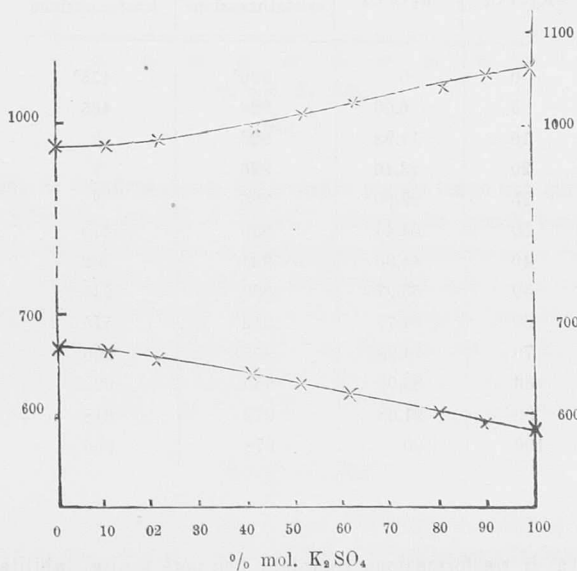


FIG. 1.

La curva di trasformazione è assai analoga a quella di cristallizzazione e congiunge quasi rettilinearmente le temperature di trasformazione dei sali puri.

2. $K_2CrO_4-K_2MoO_4$.

Anche per questa coppia di sali la curva di cristallizzazione è intermedia alle temperature di solidificazione dei sali puri. Le miscele fino a 30 % mol. cromato cristallizzano alla stessa temperatura di cristallizzazione del molibdato: solo per un contenuto superiore in cromato la cristallizzazione avviene a temperature superiori fino a giungere alla temperatura di solidificazione del cromato puro. La curva di cristallizzazione nel primo tratto è parallela alle ascisse, poi sale al punto di solidificazione del cromato.

TABELLA 2^a.

% in peso K_2CrO_4	% molec. K_2CrO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
5	6.06	926	465
10	11.98	926	?
20	23.46	926	?
25	29.00	926	?
30	34.44	930	470
40	44.96	934	502
50	55.07	939	540
60	64.77	942	575
70	74.08	955	600
80	83.06	960	62
90	91.68	972	648
100	100	978	666

La curva di trasformazione completa non potè venire stabilita. La trasformazione del molibdato anzichè essere più visibile nei cristalli misti per la presenza del cromato che ha un calore di trasformazione assai più notevole si lascia solo osservare nella miscela con 6 % mol. cromato. Probabilmente la trasformazione nelle miscele è molto più lenta, sicchè l'effetto termico, di per sè molto piccolo, si fa sentire in un intervallo di temperatura così largo da sfuggire nelle osservazioni termiche.

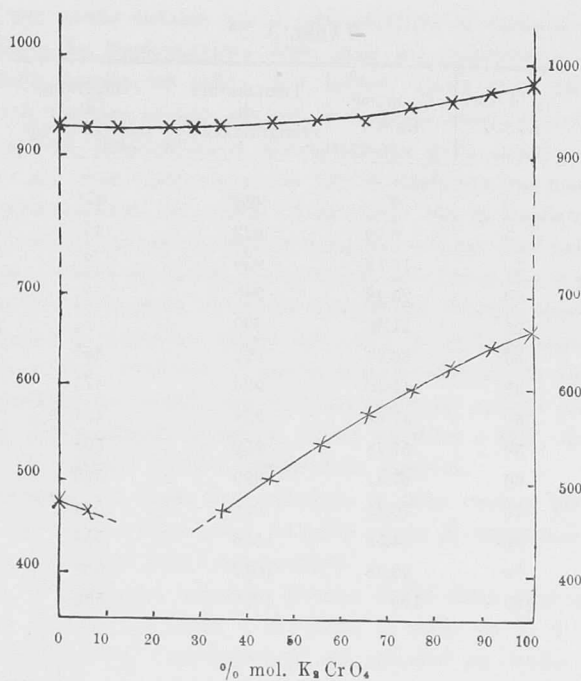


Fig. 2.

Il punto di trasformazione del cromato scende lungo una curva regolare da 666° a 470°, la miscela a 34,4% cromato ha questa temperatura di trasformazione che è all'incirca la temperatura di trasformazione del molibdato puro: oltre questa concentrazione la trasformazione non è più visibile. Dati i larghi rapporti di solubilità che esistono indubbiamente tra questi sali a 25° è verosimile che intorno a 450° la solubilità tra le forme β di questi sali sia completa e la curva di trasformazione dalla forma α alla forma β sia continua con un minimo nell'intervallo da 0 a 35% mol. cromato.

3. K_2SO_4 - K_2MoO_4 .

La curva di cristallizzazione è pure continua; al contrario delle precedenti ha un leggero minimo molto piatto di 6° inferiore alla temperatura di solidificazione del molibdato. La temperatura di solidificazione della miscela a 45% mol. solfato è uguale a quella del molibdato puro.

Un'analoga curva di cristallizzazione fu ottenuta da Boeke ⁽¹⁾ per i corrispondenti sali sodici.

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. Chemie, 50, 366 (1906).

TABELLA 3^a.

% in peso K_2SO_4	% molec. K_2SO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
5	6.70	922	460
10	13.19	920	?
20	25.48	920	?
25	31.30	920	?
30	36.94	922	465
35	42.40	926	475
40	47.68	934	484
50	57.78	952	508
60	67.41	980	525
70	76.13	998	544
80	84.59	1018	558
90	92.48	1042	568
100	100	1066	583

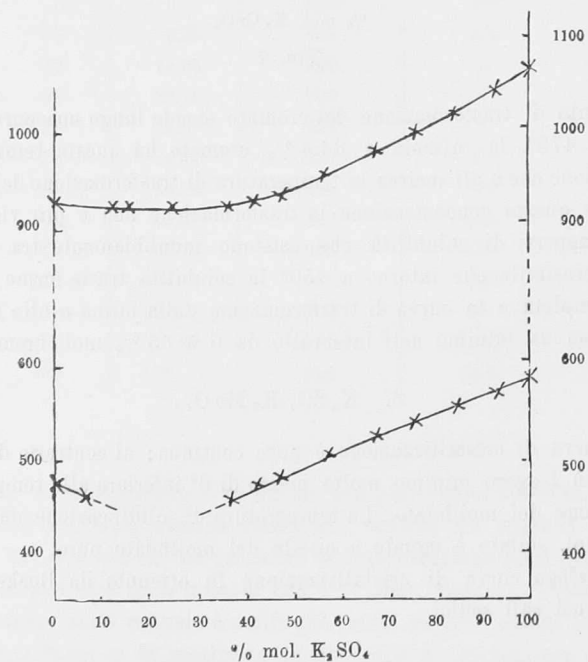


FIG. 3.

Anche per questo sistema non si potè stabilire la curva di trasformazione completa. La trasformazione dalla parte del molibdato si lascia solo osservare nella miscela con 6.7 % mol. solfato. Dalla parte del solfato la curva di trasformazione scende regolare dalla temperatura di trasformazione del solfato a 470°, temperatura di trasformazione della miscela a 36.94 % mol. solfato: più oltre anche da questo lato la trasformazione non è visibile.

Per i corrispondenti sali sodici Boeke trovò che la trasformazione dei nella forma γ dei cristalli misti ricchi in molibdato (che per i sali sodici avviene con rilevante sviluppo di calore) varia secondo una curva che si può seguire sino all'incontro della curva di trasformazione dei cristalli misti ricchi in solfato. Il Boeke fa incontrare queste due curve in un largo angolo in forma di eutettoide a 212°, limitando il campo di immiscibilità allo stato solido a questa temperatura, non avendo mai osservato anche per miscele prossime alla composizione dell'eutettoide arresti di natura eutettica a 212°, ma solo trasformazioni nei cristalli misti a temperature superiori.

Le esperienze del Boeke non escludono e forse rendono più probabile che queste due curve costituiscano un'unica curva di trasformazione e che la solubilità tra le due forme sia completa.

Mentre le esperienze termiche lasciano dubbî sulla solubilità a 210° tra le forme inferiori dei solfati e molibditi di sodio da 75 a 90 % mol. solfato, la solubilità tra i corrispondenti sali potassici ne risulta incerta per concentrazioni da 10 a 50 % mol. solfato intorno a 450°. Si può ritenere tuttavia probabile, dati anche i larghi rapporti di solubilità che esistono a bassa temperatura, che tanto per il sale potassico che per il sale sodico, la solubilità alle dette temperature sia completa e la curva di trasformazione sia continua a minimo.

Chimica tecnologica. — *Il freddo nella conservazione delle olive* ⁽¹⁾. Nota di GIOVANNI SANI, presentata dal Socio KOERNER.

Nella Nota precedente ⁽²⁾ che ho avuto l'onore di presentare a codesta illustre Accademia, ho posto in rilievo il fatto, constatato con esperienze di Laboratorio, che il freddo arresta l'attività lipolitica degli enzimi contenuti nel frutto di olivo, mi parve che la cosa potesse avere un qualche interesse pratico e nell'ultima campagna oleifera ho intraprese prove in proporzioni industriali.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico Agrario del Regio Istituto Superiore Agrario di Perugia.

⁽²⁾ Seduta del 3 marzo 1912, vol. XXI, serie 5ª, 1° sem., fasc. 5°. *Ricerche intorno all'olio di olivo*.