

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Nella stessa guisa dev'esser possibile valutare l'entità di una eventuale reazione tra antipodi ottici costituenti, nelle condizioni ordinarie, sistemi liquidi (1). E ciò sarà oggetto di una prossima ricerca.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido tra nitrati, solfati e carbonati ad alta temperatura* (2). Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (3).

Le ricerche termiche, che ho compiuto sulle coppie solfato-carbonato per i sali di litio, di sodio e di potassio, hanno mostrato un certo grado di isomorfismo tra solfati e carbonati, tanto che per i sali di sodio e di potassio si giunge ad una completa miscibilità allo stato solido per solidificazione di miscele fuse (4).

In questa Nota sono prese in considerazione le coppie che i detti solfati e carbonati formano con i corrispondenti nitrati i quali pure costituiscono i derivati ossigenati a massimo grado di valenza di un elemento appartenente a diverso gruppo del sistema periodico.

Anche i nitrati con i solfati e i carbonati presentano molte e considerevoli differenze, come fu notato tra i solfati e i carbonati, sia dal punto di vista chimico, sia da quello cristallografico: a queste, però, nelle coppie in questione s'aggiunge la diversa basicità degli acidi da cui i sali provengono.

Anche le ricerche termiche tra nitrati, solfati e carbonati non sono possibili che tra i sali alcalini, per la decomposizione che subiscono i nitrati o i carbonati di altri metalli per riscaldamento.

Pur limitando le ricerche ai sali alcalini, non fu possibile di compiere lo studio completo dei sistemi in questione: i nitrati di litio, di sodio e di potassio fondono bensì inalterati e si mantengono tali anche a temperature alquanto superiori al loro punto di fusione, specialmente se in miscele con altri sali, ma le temperature che per molte miscele si devono raggiungere per avere la fusione completa, sono così elevate da manifestarsi in grado troppo spinto la scomposizione.

Le esperienze con fusione completa della massa furono perciò limitate a quelle miscele per le quali la scomposizione non fu giudicata troppo forte; per altre miscele furono compiute alcune esperienze, mantenendo le miscele stesse a lungo a temperatura elevata senza raggiungere la fusione e la scomposizione, ma così da avere una massa pastosa semifluida e ottenere rapi-

(1) Mi pare degna di nota la constatazione occorsa durante queste ricerche, che i due tartrati attivi, i quali danno facilmente il fenomeno della sopraffusione, si lasciano facilmente cristallizzare per aggiunta di un cristallino dell'uno come dell'altro isomero attivo indifferentemente, ed anche per l'aggiunta di un cristallino del racemato.

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

(3) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

(4) Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pag. 65.

damente l'equilibrio: la massa venne poi raffreddata e venne seguito il raffreddamento nel proseguire della solidificazione. Se i due sali formassero soluzioni solide o composti, è da presupporre che per le temperature raggiunte e per la fluidità della massa, le une e gli altri dovrebbero formarsi in un tempo abbastanza breve, soprattutto nel caso di formazione di composti, distruggendosi una quantità corrispondente di miscela eutettica: nel raffreddamento successivo della massa, l'arresto eutettico dovrebbe mancare o avere quella durata che gli spetta per la quantità d'eutettico presente. Se, come avviene per i sistemi studiati, l'eutettico esiste e la sua durata è lunga e normale a quella che si osserva per sistemi con semplice formazione d'eutettico, si può escludere con verosimiglianza la formazione di composti ed anche la miscibilità per lo meno in rapporti larghi.

Delle temperature di solidificazione e di trasformazione dei solfati e dei carbonati ho detto nella Nota precedente: queste temperature per i nitrati risultarono:

LiNO ₃	solidificazione a 255°	trasformazione	—
NaNO ₃	" 310°	"	—
KNO ₃	" 336°	"	124°

NITRATI-SOLFATI.

1. Sali di litio.

% in peso Li ₂ SO ₄	% molec. Li ₂ SO ₄	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico	
			Temper.	Durata per 15 gr.
0	0	255°	—	—
2	1.26	—	252°	900"
5	3.20	316	252	850
10	6.50	394	252	810
15	9.96	432	252	760
20	13.56	472	252	740
30	21.18	556	252	0
40	29.50	— (*)	252	610
75	65.30	— (**)	250	300
100	100	860 (***)	—	—

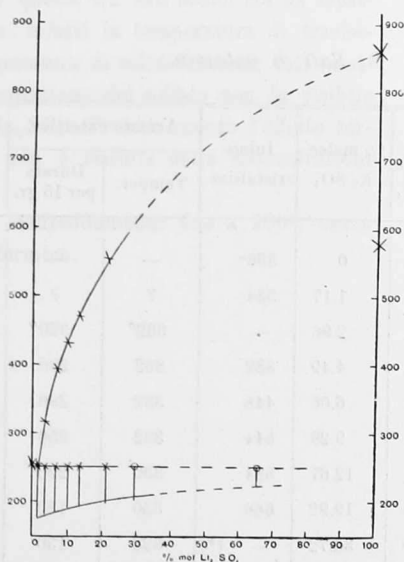


FIG. 1. — LiNO₃ - Li₂SO₄

(*) Scaldato a 560°. (**) Scaldato a 650°. (***) Trasformazione a 578°.

2. Sali di sodio.

% in peso Na ₂ SO ₄	% molec. Na ₂ SO ₄	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico	
			Temper.	Durata per 15 gr.
0	0	310°	—	—
5	3.04	?	300°	300''
10	6.23	320	300	320
15	9.55	376	300	300
20	13.02	420	300	280
25	16.63	480	300	270
30	20.42	534	298	240
35	24.37	558	298	220
40	28.52	608	296	200
50	37.44	— (*)	298	170
60	47.30	— (*)	298	140
80	70.54	— (**)	280	60
100	100	892 (***)	—	—

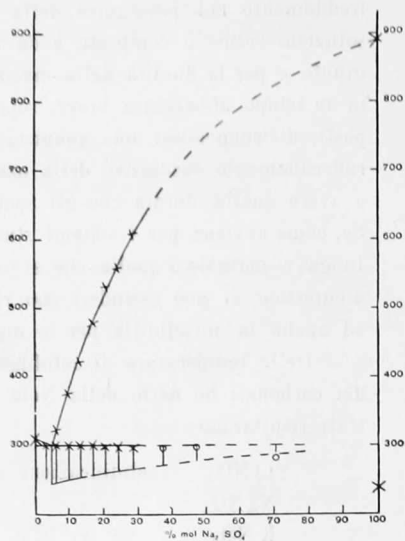


FIG. 2. — NaNO₃ - Na₂SO₄

(*) Scaldato a 600°. (**) Scaldato a 660° (***) Trasformazione a 238°.

3. Sali di potassio.

% in peso K ₂ SO ₄	% molec. K ₂ SO ₄	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico		Temper. trasform.
			Temper.	Durata per 15 gr.	
0	0	336°	—	—	124°
2	1.17	334	?	?	124
5	2.96	—	332°	320''	124
7.5	4.49	382	332	280	122
10	6.06	448	332	280	122
15	9.29	544	332	250	120
20	12.67	594	330	220	120
30	19.92	666	330	180	116
50	36.72	— (*)	328	130	112
65	51.87	— (**)	326	100	—
100	100	1066 (***)	322	—	—

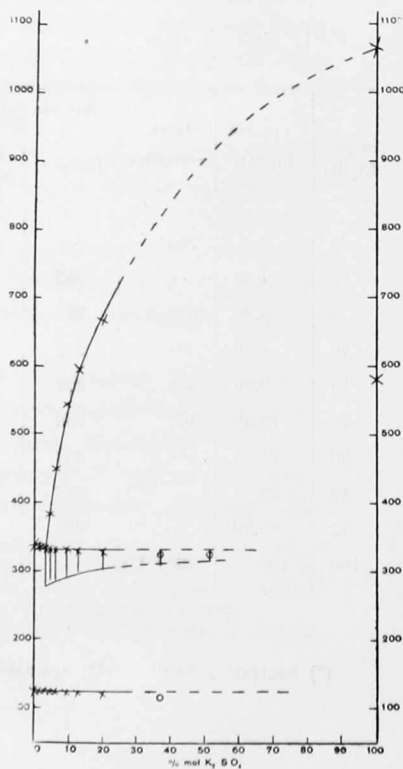


FIG. 3. — KNO₃ - K₂SO₄

(*) Scaldato a 700°. (**) Scaldato a 720°. (***) Trasformazione a 583°.

In tutte le tre coppie di sali le temperature di solidificazione del nitrato per aggiunta del solfato corrispondente sono lievissimamente abbassate a una temperatura eutettica. Il ramo di curva di cristallizzazione del nitrato che ne risulta è assai breve, e la temperatura di solidificazione e la concentrazione dell'eutettico sono molto prossime a quelle del nitrato puro. L'altro ramo di curva dall'eutettico sale rapido e sembra giungere direttamente alla temperatura di solidificazione del solfato.

Anche per le miscele che non furono fuse ma riscaldate a lungo intorno alle temperature indicate, l'arresto eutettico fu osservato alla stessa temperatura, con lunga durata; è presumibile che detto arresto esista anche per contenuti maggiori in solfato, forse fino al solfato stesso.

Il complesso dei fenomeni osservati e l'andamento generale dei sistemi credo possano far escludere per tutte le tre coppie di sali la formazione di composti fra nitrati e solfati. La solubilità tra i due sali è certo pressoché nulla per quanto riguarda la solubilità del solfato nel nitrato, come risulta in tutti i tre casi dalla composizione dell'eutettico: la temperatura di trasformazione del nitrato potassico che si mantiene costante nelle miscele, ne è di conferma per i sali potassici. Dalla durata degli arresti eutettici si può presumere che anche la solubilità del nitrato nel solfato non sia molto grande.

Nelle miscele studiate non si ebbe alcun cenno sulla trasformazione dei solfati nelle miscele; specialmente per quelle tra sali sodici era da aspettarsi che la trasformazione fosse visibile; infatti la temperatura di trasformazione del solfato è inferiore alla temperatura di solidificazione dell'eutettico: ma anche per questi sali la trasformazione del solfato non fu visibile nelle miscele, nemmeno a 70 % mol. Na_2SO_4 . Probabilmente l'effetto termico che accompagna la trasformazione non è visibile nelle concentrazioni raggiunte.

Alcune miscele furono seguite nel raffreddamento fino a 100°, senza però notare alcuna ulteriore variazione termica.

NITRATI-CARBONATI

1. Sali di litio.

% in peso Li ₂ CO ₃	% _o molec. Li ₂ CO ₃	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico	
			Temper.	Durata per 15 gr.
0	0	255°	—	—
2	1.86	?	250°	800"
5	4.68	420	250	800
10	9.38	502	248	750
15	14.12	542	245	680
20	18.90	582	245	540
30	28.55	614	236	420
50	48.25	— (*)	240	300
75	73.67	— (**)	230	180
100	100	732	—	—

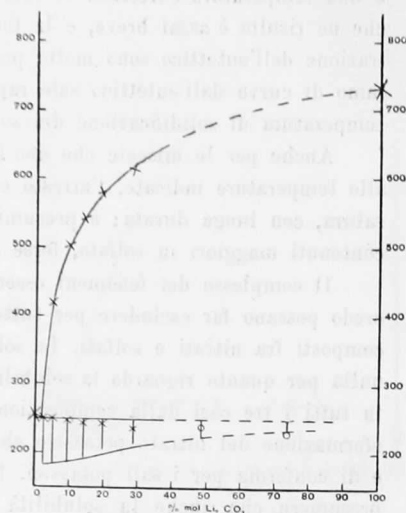


FIG. 4. — LiNO₃ - Li₂CO₃

(*) Scaldato a 620°. (**) Scaldato a 650°.

2. Sali di sodio.

% in peso Na ₂ CO ₃	% _o molec. Na ₂ CO ₃	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico	
			Temper.	Durata per 15 gr.
0	0	310°	—	—
3	2.42	—	304°	500"
5	4.05	328	304	480
7.5	6.10	404	304	440
10	8.18	446	304	420
15	12.40	494	304	380
20	16.70	548	302	340
25	21.08	602	300	320
35	30.16	658	290	260
50	44.51	— (*)	286	190
75	70.63	— (**)	278	110
100	100	854 (***)	—	—

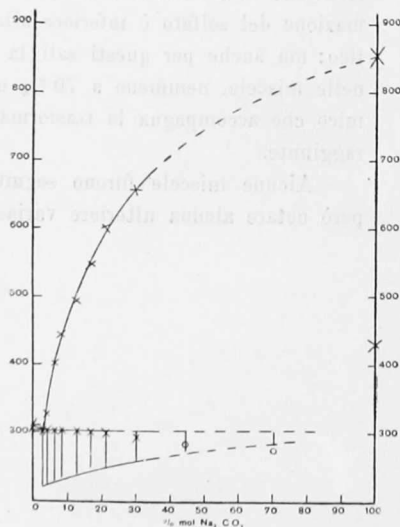


FIG. 5. — NaNO₃ - Na₂CO₃

(*) Scaldato a 640°. (**) Scaldato a 680°. (***) Trasformazione a 430°.

3. *Sali di potassio.*

°/o in peso K ₂ CO ₃	°/o molec. K ₂ CO ₃	Inizio cristallizz.	Arresto eutettico		Temper. trasform.
			Temper.	Durata per 15 gr.	
0	0	336°	—	—	124°
5	3.70	—	326°	300''	124
10	7.52	392	326	280	122
15	11.43	454	326	220	122
20	15.46	496	325	180	122
25	19.60	552	325	150	122
35	28.26	622	320	140	120
40	32.79	655	316	120	120
50	42.25	700	312	100	116
75	68.70	— (*)	306	70	(?)
100	100	896(**)	—	—	—

(*) Scaldato a 720°. (**) Trasformazione a 405°.

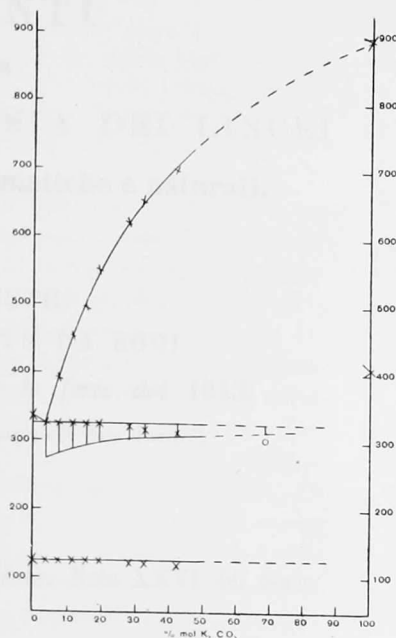


FIG. 6. — KNO₃ - K₂CO₃

Le forti analogie tra le coppie nitrati-carbonati e le coppie nitrati-solfati ci dispensano da ogni osservazione su questi sistemi. Per essi infatti si possono ripetere le osservazioni che riguardano i precedenti sistemi, sia sulla composizione e sulla estensione dell'eutettico e solubilità allo stato solido tra i due sali, sia sull'esistenza e formazione di composti in fuso e in solido. Anche la trasformazione dei carbonati di sodio e di potassio non è visibile nelle miscele.

CONCLUSIONI.

A differenza di ciò che si osserva tra solfati e carbonati, la solubilità allo stato solido tra questi sali e i corrispondenti nitrati è nulla o assai piccola, tanto per i sali di litio, quanto per quelli di sodio e di potassio. I nitrati cristallizzano con i carbonati e con i solfati in semplici eutettici costituiti quasi esclusivamente del solo nitrato, ad una temperatura di soli 3°-10° inferiore a quella di solidificazione del nitrato.

Come tra i solfati e i carbonati, così tra i nitrati e i solfati e tra i nitrati e i carbonati non fu trovata formazione di composti nè alla solidificazione, nè a temperature inferiori.

E. M.