

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

coppie di punti d'una curva razionale  $C$  e d'una superficie  $F$  di generi  $p_g = 1$ ,  $p_a = -1$  <sup>(1)</sup>.

3. *Cenno d'estensione alle varietà superiori.* — Mediante ragionamenti analoghi a quelli esposti in questa e nella precedente Nota, si prova che, se il numero  $N_i$  degli integrali  $i$ -pli di 1<sup>a</sup> specie d'una varietà a  $k$  dimensioni  $V_k$ , d'irregolarità bidimensionale  $q > 0$ , verifica la disuguaglianza

$$(III) \quad N_i \leq i(q - i),$$

la  $V_k$  contiene un sistema algebrico  $\Sigma, \infty^l$ , ( $1 \leq l \leq i - 1$ ), d'indice 1, di varietà algebriche  $M_{k-i}$ , avente l'irregolarità bidimensionale almeno eguale ad  $l + 1$ .

In particolare per  $i = k$ , la (III) può scriversi

$$P_g \leq k(q - k),$$

ed è soddisfatta se  $P_g = 1$ ,  $q > k$ . Ricordando i risultati di Severi relativi al caso  $q < k$ , si conclude che ogni  $V_k$  con  $P_g = 1$  e  $q \neq k$  contiene un sistema d'indice 1 di varietà algebriche subordinate, avente l'irregolarità bidimensionale positiva.

*Chimica. — Sulla tendenza a combinarsi fra alogenuri e altri sali dello stesso metallo. Fluoruri, cloruri e carbonati* <sup>(2)</sup>.  
Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN <sup>(3)</sup>. —

In alcune Note precedenti <sup>(4)</sup> facevo notare come alcuni sali alcalini, mentre per solidificazione delle masse fuse formano sali doppi con i rispettivi fluoruri, solidificano in miscela eutettica con i corrispondenti cloruri.

Da precedenti ricerche risultava che ciò avviene tra fluoruri, cloruri e solfati di sodio e di potassio; le mie ricerche confermavano analogo comportamento tra fluoruro, cloruro e fosfati di potassio. Mostravo, però, che tale diversità sembra non si mantenga per altri sali, ad es., di metalli bivalenti:

<sup>(1)</sup> La varietà  $W$  ha effettivamente  $q = 2$ ,  $P_g - P_a = -1$ ; cfr. Severi, *Fondamenti ecc.* (citata), n. 28. Inoltre, se  $F$  non possiede fasci irrazionali (ad es., se si tratta d'una superficie di Picard a moduli generali), non ne può possedere neppure  $W$ . Basta invero osservare che se  $W$  contenesse un fascio irrazionale di superficie, questo dovrebbe esser composto colle curve della congruenza esistente su  $W$  (altrimenti sarebbe  $q > 2$ ), e quindi avrebbe per corrispondente su  $F$  un fascio irrazionale di curve.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(3)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

<sup>(4)</sup> Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pagg. 182, 688, 768.

infatti l'ortofosfato di piombo, oltre che con il fluoruro, forma un composto anche con il cloruro.

Non mi è parso inutile di estendere questo studio per vedere quale influenza sulla formazione di detti sali doppi abbia il sale che accompagna il cloruro o il fluoruro e il carattere basico del metallo. Così pure non privo d'interesse potrà essere lo studio del comportamento degli altri alogenuri e cioè dei bromuri e dei ioduri; siccome, in generale, aumentando il carattere negativo dell'alogeno, aumenta la tendenza del sale a formare sali doppi, è da aspettarsi per i bromuri, e specialmente per gli ioduri, un comportamento più prossimo a quello dei fluoruri che non a quello dei cloruri.

I sali presi in considerazione in questa Nota sono i carbonati alcalini, e precisamente quelli di sodio e di potassio. I sali alcalini sono tra i carbonati i soli che si prestano a questo studio, poichè tutti gli altri carbonati si scompongono per riscaldamento: è necessario perciò limitare le ricerche ai sali alcalini.

Tra le coppie studiate,  $\text{NaFl-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KFl-K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3$ , non è stato finora descritto nessun composto, nè furono eseguite ricerche in proposito: solo qualche esperienza termica tra cloruro e carbonato potassico fu compiuta da H. Brearley e F. C. Moorwond<sup>(1)</sup> che tracciarono la curva di cristallizzazione primaria di questo sistema.

Le esperienze vennero eseguite fondendo le miscele saline (15 gr.) in crogiuolo di platino in forno a resistenza di filo di nichel.

Le temperature di solidificazione dei singoli sali risultarono:  $\text{NaFl}$  1000°,  $\text{KFl}$  855°,  $\text{NaCl}$  808°,  $\text{KCl}$  774°,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  854°,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  896°.

I due carbonati puri subiscono una trasformazione, a 430° il  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a 405° il  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : essa avviene con lievissimo sviluppo di calore, e non si lascia scorgere nelle miscele anche nelle più ricche in carbonato.

Delle temperature di solidificazione e di trasformazione di questi sali, in raffronto anche con i dati di altri sperimentatori, ho detto in Note precedenti.

(<sup>1</sup>) Metallurgie, IV, 379 (1907).

1. NaFl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

I due sali non danno alcun composto e non sono miscibili allo stato solido nemmeno a temperature elevate.

TABELLA I.

% in peso NaFl	% molecolare NaFl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	854°	—	—
5.00	11.70	808	684°	50"
10.00	21.88	764	688	90
15.00	30.78	724	690	160
20.00	38.66	—	690	200
28.41	50.00	744	690	180
35.00	57.57	784	690	170
40.00	62.70	815	690	120
50.00	71.60	856	690	110
60.00	79.08	902	685	80
80.00	90.98	956	678	50
90.00	95.78	982	674	20
100	100	1000	—	—

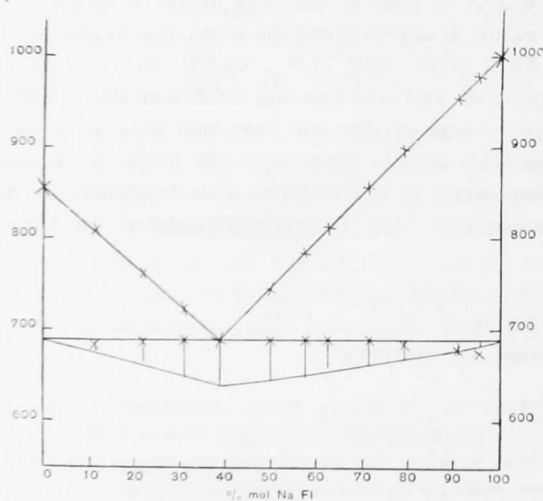


FIG. 1. — NaFl - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Le due curve di cristallizzazione primaria s'incontrano in un punto eutettico a circa 39 % mol. NaFl: l'arresto eutettico fu nettamente osservato in tutte le miscele studiate.

Le miscele a 38,66, 50, 62,70 % mol. Na Fl vennero seguite nel raffreddamento fino a 200° senza notare alcuna variazione termica indicante la eventuale formazione di composti in seno alla massa solida.

2. K Fl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La curva di cristallizzazione del carbonato scende dalla temperatura di solidificazione di questo sale, 896°, a una temperatura eutettica, 688°, a circa 46 % mol. K Fl: analogamente, quella del fluoruro, da 855° a 682° a circa 60 % mol. K Fl.

Nell'intervallo da 46 a 60 % mol. K Fl le miscele solidificano tutte completamente con un lungo arresto ad una temperatura che varia da 688° a 682°: in questo intervallo esiste un composto stabile che con i componenti dà due eutettici la cui temperatura di solidificazione è all'incirca quella del composto stesso.

TABELLA II.

% in peso KFl	% molecolare KFl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	896°	—	—
5.00	11.12	852	678°	40''
10.00	20.89	812	684	70
15.00	29.54	768	688	90
20.00	37.26	735	688	140
25.00	44.20	—	688	220
29.62	50.00	688	—	—
32.50	53.36	688	—	—
35.00	56.13	686	—	—
40.00	61.30	—	682	280
50.00	70.38	722	682	150
60.00	78.08	768	682	90
75.00	87.70	812	682	60
90.00	95.53	840	680	30
100	100	855	—	—

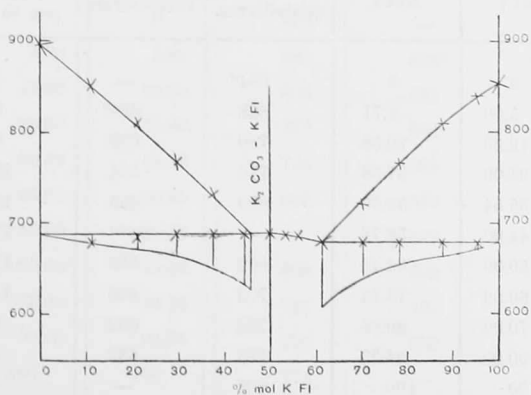


Fig. 2. — KFl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

L'esistenza del composto, oltre che dalle curve di cristallizzazione del carbonato e del fluoruro e dal fatto che le temperature eutetiche dalla parte del carbonato sono sempre più elevate che non dalla parte del fluoruro, è confermata dall'aspetto delle masse solidificate. Le miscele da 0 a 50 % molecole KFl solidificate sono costituite da una massa limpida trasparente, mentre le miscele da 50 a 100 % mol. KFl solidificano in una massa torbida bianca lattiginosa: questo fatto, oltre che confermare la formazione del composto tra fluoruro e carbonato potassico e ne indica la sua composizione a 50 % mol.: KFl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Questo composto, come abbiamo visto, non si forma tra i sali sodici per solidificazione delle masse fuse; infatti la miscela a 50 % mol. ha un inizio di cristallizzazione a una temperatura che giace sulla curva di solidificazione del fluoruro, e un arresto alla temperatura dell'eutettico fluoruro-carbonato; nessun'altra variazione termica. Detto composto per i sali sodici potrebbe formarsi a temperature inferiori lentamente con debole variazione termica, poichè, come ho fatto osservare, nella massa solida non si ha alcun apprezzabile sviluppo di calore.

### 3. NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

I due sali non danno composti, e la loro miscibilità allo stato solido è praticamente nulla anche ad alta temperatura. Le temperature di cristallizzazione primaria costituiscono due rette che s'incontrano in un punto eutettico a 636° a 59 % mol. NaCl.

Nessuna variazione termica venne osservata in seno alle masse solide seguendo il raffreddamento sino a 200° per le miscele al 37.68, 50, 64.46 % mol. NaCl.

TABELLA III.

% in peso NaCl	% molecolare NaCl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	854°	—	—
5.00	8.71	828	626°	50"
12.50	20.58	780	632	80
25.00	37.68	710	634	160
35.54	50.00	670	636	190
44.00	58.76	—	636	210
50.00	64.46	662	636	170
60.00	73.12	702	636	150
70.00	80.88	728	632	90
90.00	94.23	785	632	40
100	100	808	—	—

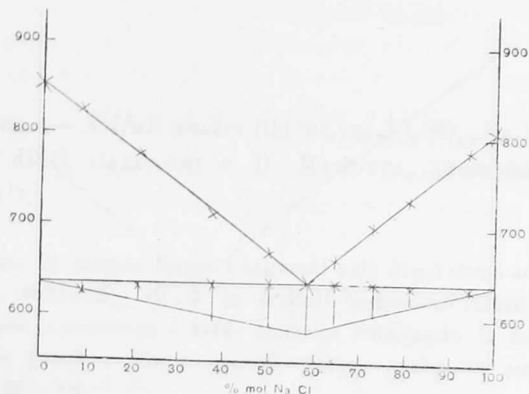


FIG. 3. — NaCl - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

4. KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Il sistema è molto analogo al precedente: la temperatura eutettica è 636°; la concentrazione dell'eutettico è 65 % mol. KCl.

Il raffreddamento delle miscele a 44.26, 50, 64.96 % mol. KCl venne seguito fino a 200°, ma anche in questo sistema non fu osservata alcuna ulteriore variazione termica.

TABELLA IV.

% in peso KCl	% molecolare KCl	Inizio di cristallizzaz.	Arresto eutettico	
			Temperatura	Durata per 15 gr.
0	0	896°	—	—
5.00	8.89	866	626°	30"
15.00	24.65	804	632	70
20.00	31.67	778	634	90
30.00	44.26	724	635	120
35.04	50.00	698	636	140
50.00	64.96	—	636	180
60.00	73.55	660	636	120
75.00	84.76	715	635	80
90.00	94.35	750	632	60
100	100	774	—	—

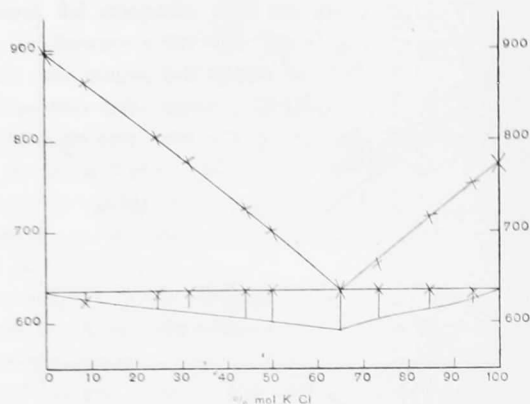


FIG. 4. — KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### CONCLUSIONI.

Queste ricerche mostrano che delle coppie NaFl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KFl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, solo fluoruro e carbonato potassico per solidificazione delle miscele fuse formano un composto in rapporti equimolecolari: il corrispondente composto sodico in queste condizioni non si forma perchè il fluoruro e il carbonato di sodio solidificano dalle miscele fuse in miscuglio eutettico.

Si nota perciò una diversità di comportamento dei fluoruri verso i carbonati e verso i solfati, poichè tra fluoruri e solfati si forma un composto stabile in rapporti equimolecolari sia tra i sali sodici, tra i sali potassici; tra fluoruri e carbonati, al contrario, solo tra i sali potassici. Nella formazione di questi composti con i fluoruri ha quindi influenza tanto la natura dell'acido, quanto quella della base.

Tra cloruri e carbonati, di sodio e di potassio, non si ha formazione di composti alla solidificazione, ma un semplice eutettico in accordo con il comportamento tra i corrispondenti cloruri e solfati.

Oltre il fluorocarbonato dei metalli delle terre rare, RFl<sub>3</sub> · R<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (R = Ce, La, ecc.), che si trova in natura (*bastnesite*), è specialmente degno di nota il clorocarbonato di piombo: PbCl<sub>2</sub> · PbCO<sub>3</sub>; questo sale doppio, che non si può ottenere per solidificazione delle masse fuse, esiste in natura (*fosgenite*) e si può preparare artificialmente per altra via. Analogamente a quanto fu visto per il cloruro e l'ortofosfato, e a differenza di quanto accade per i sali alcalini, il cloruro e il carbonato di piombo formano un sale doppio; i suoi limiti di stabilità però non si possono fissare e confrontare a quelli di altri composti derivanti da sali che non si scompongono per fusione.