

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

Fisica. — *La costante dielettrica dell'azoto ad alte pressioni.* Nota di E. BODAREU, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'idrogeno ad alte pressioni.* Nota di A. OCCHIALINI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Solfati anidri* (CdSO_4 con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4)
Nota VII ⁽¹⁾ (seguito) di G. CALCAGNI e D. MAROTTA ⁽²⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ ⁽³⁾.

Sistema $\text{CdSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3.

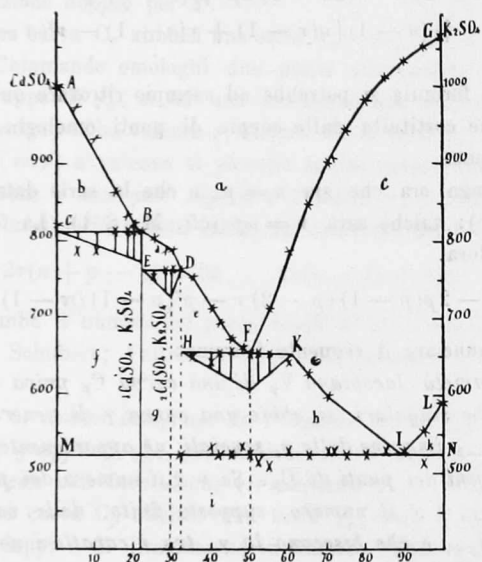


FIG. 3.

Questo sistema, per quanto più semplice del precedente, ha offerto notevoli difficoltà nell'interpretazione dei fenomeni presentatisi e nella descrizione delle curve.

⁽¹⁾ V. questi Rendiconti pag. 373.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della sanità, di Roma.

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

TABELLA III.

K ₂ SO ₄ % in peso	CdSO ₄ % in peso	Mol. % K ₂ SO ₄	Mol. % CdSO ₄	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di formazione di 2CdSO ₄ · K ₂ SO ₄	Temperatura di formazione di 3CdSO ₄ · K ₂ SO ₄	Temp. di decompo- sizione delle solu- zioni solide	Temp. di trasform. dei due componenti
100	0	100,00	0	1066°	—	—	—	—	590°
95	5	95,79	4,21	1053	—	—	—	553°	513
90	10	91,50	8,50	1034	—	—	—	—	528
85	15	87,15	12,85	1013	—	—	—	—	528
80	20	82,75	17,25	983	—	—	—	—	523
75	25	78,20	21,80	945	—	—	—	—	523
71,5	28,5	75,00	25,00	908	—	—	—	—	526
70	30	73,61	26,39	903	—	—	—	598	528
65	35	68,95	31,05	848	—	—	—	628	523
60	40	64,20	35,80	788	640°	—	—	—	528
55	45	59,38	40,62	713	653	—	—	—	508
52	48	56,44	43,56	?	653	—	—	—	513
50	50	54,46	45,54	—	653	—	—	—	523
48	52	52,47	47,53	663	—	—	—	—	533
45	55	49,50	50,50	673	658	—	—	—	523
42	58	46,41	53,59	693	653	—	—	—	523
40	60	44,35	55,65	713	643	—	—	—	533
35	65	39,17	60,83	753	648	—	—	—	—
32	68	36,00	64,00	763	—	—	—	—	523
30	70	33,88	66,12	788	—	763°	—	—	—
28	72	31,74	68,26	788	—	763	—	—	—
25	75	28,54	71,46	803	—	753	—	—	—
22	78	25,23	74,77	813	—	—	—	—	—
20	80	23,02	76,98	823	—	—	813°	—	—
18	82	20,79	79,91	833	—	—	813	—	—
15	85	17,42	82,58	863	—	—	813	—	—
10?	90	11,71	88,29	933	—	—	788	—	—
5?	95	5,92	94,08	973	—	—	788	—	—
0	100	0	100,00	1000	—	—	—	—	820

La curva di fusione ABDFG presenta un minimo e due gomiti, sulla cui esistenza non vi è alcun dubbio. Il campo d'esistenza delle soluzioni solide si estende fino alla concentrazione di ca. 61 % K_2SO_4 , il quale miscuglio forma un eutettico con il composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$. L'eutettico F si trova alla concentrazione di 50% di ciascun componente e alla temperatura di 653°; esso si estende da 61% a 32% K_2SO_4 . Da F la curva di fusione risale regolarmente fino al 32% K_2SO_4 dove presenta un primo gomito alla temp. di 763°. I miscugli successivi hanno tutti una sola e notevole fermata alla temp. di 763° oltre il punto di cristallizzazione iniziale. Questo fatto e le altre circostanze, che non comparisce più l'eutettico a 653° e che la massima fermata a 763° è data da miscugli intorno al composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ le cui percentuali dei componenti sono 29,48% K_2SO_4 e 70,52% $CdSO_4$, ci inducono ad ammettere che esso si formi al disotto di questa temperatura. Il suo campo d'esistenza limitato ha reso difficile la sua determinazione; ma sulla sua formazione si esclude ogni dubbio, appunto perchè le poche miscele ripetute più volte hanno costantemente dato gli stessi effetti termici. Come prova indiretta può servire la frequenza di questo tipo di composto, tipo Langbeinite, da noi in altri casi riscontrato e da Mallet preparato con molti metalli bivalenti. La sua formazione conferma ancora una volta l'analogia tra Cd e Mg.

Dal punto D la curva sale fino in B, dove presenta un altro gomito alla temp. di 813° e alla concentrazione di 22% K_2SO_4 . I miscugli successivi fino al $CdSO_4$ puro, che hanno i primi punti di cristallizzazione sull'ultimo tratto rettilineo AB, presentano soltanto un notevolissimo punto di fermata a 813°. È vero che si è nelle vicinanze del punto di trasformazione di $CdSO_4$, ma l'effetto termico è troppo forte, perchè si possa confondere con esso; inoltre alcuni miscugli K_2SO_4 come per es. il 32%, a questa temperatura subiscono perfino un sopraraffreddamento. Le curve di raffreddamento, d'altra parte, che non presentano più il punto di fermata a 763° nè altro fenomeno, scendono in modo molto regolare; è quindi evidente che debba svolgersi una reazione più complessa.

Poichè la massima fermata la presenta proprio la massa fusa con 32% K_2SO_4 , si deve concludere che si formi il composto $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$. Composti di questo tipo con K_2SO_4 finora, pare non siano stati preparati, e per questa circostanza si sarebbe desiderato anche da noi una conferma della sua formazione con un esame microscopico; ma la mancanza di mezzi per eseguirlo ce lo ha impedito. In ogni modo, per via termica la sua esistenza è indiscutibile. Come prova indiretta può servire l'esistenza di composti identici con Na_2SO_4 e la considerazione che il rapporto tra i componenti è poco diverso da quello della Langbeinite.

I miscugli con 5% e 10% K_2SO_4 non hanno presentati effetti termici molto regolari; ma questo si deve ad una loro parziale decomposizione durante il riscaldamento.

Per proseguire la descrizione del diagramma, lungo la KIL si decompongono le soluzioni solide e al disotto di MN si trova la modificazione β di K_2SO_4 .

Da quanto precede il diagramma risulta così diviso:

- a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide c ;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- e) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e β - $CdSO_4$ solidi;
- g) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- h) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- i) campo d'esistenza dei composti e dei componenti nelle modificazioni β .
- k) campo d'equilibrio tra soluzione solida c e β - K_2SO_4 ;

Concludendo: $CdSO_4$ con Li_2SO_4 non forma nessun composto; con Na_2SO_4 forma tre composti, come $MgSO_4$: $3CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ finora sconosciuti; con K_2SO_4 forma due composti, anch'essi finora sconosciuti: $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente.* Nota di I. BELLUCCI e R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e UGO PERRET, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In continuazione di studi precedenti di uno di noi (2), abbiamo esaminato gli spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio, sia nella forma uranilica, sia nella uranosa; e nella presente Nota riferiamo brevemente sui risultati ottenuti, mentre la Memoria completa, con diagrammi e fotografie degli spettri più importanti, comparirà nella Gazzetta chimica.

(1) Nella presente Nota si deve a me il piano del lavoro e l'interpretazione dei risultati ottenuti; lo studente sig. Perret ha eseguito con mia piena soddisfazione la preparazione dei miscugli e la loro fotografia collo spettrografo Hilger. A. M.

(2) Rend. Acc. Lincei, XXI, 2 (850-854).