

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

Chimica. — *Sali doppi tra alogenuri e nitrato di argento* ⁽¹⁾.
Nota di G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Il comportamento che gli alogenuri dei metalli monovalenti mostrano ad alta temperatura verso i corrispondenti nitrati è stato, fino ad oggi, assai poco studiato.

Le esperienze si limitano a quelle di Van Eyk ⁽³⁾, che prese in esame il sistema: $TlNO_3 + TlI$; egli trovò che questi due sali danno luogo a formazione di cristalli misti, con lacuna di miscibilità.

Hellwig ⁽⁴⁾ studiò il comportamento, per via umida, degli alogenuri di argento nelle soluzioni del corrispondente nitrato. Le sue esperienze condussero a stabilire la formazione di due sali doppi ben definiti, $AgI \cdot 2AgNO_3$, $AgI \cdot AgNO_3$, tra ioduro e nitrato; di un sale doppio pure ben definito, $AgBr \cdot AgNO_3$, tra bromuro e nitrato, e la mancanza di formazione di complessi tra cloruro e nitrato di argento.

Ho voluto vedere, per mezzo dell'analisi termica, se questo stesso comportamento si verifici anche ad alta temperatura.

Vennero perciò sperimentate le seguenti tre coppie di sali: $AgNO_3 + AgCl$; $AgNO_3 + AgBr$; $AgNO_3 + AgI$. Sarebbe stata mia intenzione di studiare pure il comportamento, verso il nitrato, del cianuro e del solfocianuro di argento; ma le miscele di questi sali, già a una temperatura inferiore a quella di fusione, si decompongono violentemente, esplodendo. La fusione delle miscele studiate venne fatta in provette di vetro infusibile, e assai lentamente, giacchè, riscaldandole bruscamente e al disopra del punto di fusione, si ha una leggera scomposizione del nitrato di argento.

Per vedere se questa scomposizione fosse tale da alterare la composizione iniziale delle miscele, venne determinato, per ogni sistema, il contenuto in $AgNO_3$ nella massa solidificata di miscele la composizione delle quali giaceva in varie parti del diagramma.

Le analisi dimostrano che la decomposizione è assai piccola, e arriva al massimo al 2%, cosicchè non ho creduto necessario di riportare queste correzioni nei diagrammi.

Per la misura delle temperature servirono un termoelemento $Pt - Pt + Rh$ e un galvanometro Siemens ed Halske.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 ottobre 1913.

⁽³⁾ Van Eyk, Kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam (Proc.) 2, 98 (1901)

⁽⁴⁾ Karl. Hellwig, Zeitschr. f. Anorg. Chem., 25, 157, (1900).

A cagione poi della grande tendenza, che hanno i sali di argento, a dare forti sopraraffreddamenti, era necessario, specie a temperatura bassa, di agitare la massa per poter così cogliere con maggior precisione i punti di solidificazione delle varie miscele. Nonostante queste precauzioni, alcune miscele, e specialmente quelle intermedie del sistema $\text{AgNO}_3 + \text{AgI}$, solidificano lentamente e subiscono sopraraffreddamenti così forti che, alle volte, la massa solidifica apparentemente vetrosa.

I sali adoperati furono tutti da me preparati in laboratorio partendo dall'argento metallico, ed alla fusione si mostrarono assai puri.

Il peso delle varie miscele dei sali fu sempre di dieci grammi.

Sistema $\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}$.

Il punto di fusione del nitrato di argento risultò a 210° , in buon accordo con quello dato da H. J. Hissink ⁽¹⁾ e da Van Eyk ⁽²⁾ (209°), da Zawidzky ⁽³⁾ (204.6°), e da A. Ussow ⁽⁴⁾ (208°).

Il punto di trasformazione di questo sale venne da me trovato a 155° : alquanto inferiore, quindi, a quello dato dai sopracitati autori ($159-160^\circ$).

Il cloruro di argento, secondo Zemečžny ⁽⁵⁾ e Carnelley ⁽⁶⁾, fonde a 451° ; secondo W. Botta ⁽⁷⁾, a 460° ; dalle mie esperienze risultò a 454° , in ottimo accordo con quello dato da C. Sandonnini ⁽⁸⁾ (455°). Questi due sali non danno luogo a formazione di alcun composto.

I rami della curva di cristallizzazione primaria (vedi diagramma fig. 1) discendono dai punti di fusione di AgCl e di AgNO_3 e si tagliano in un punto eutettico a 160° e a circa 75 mol. % di nitrato di argento.

Mentre sulle curve di raffreddamento l'arresto eutettico appare ancora evidente per le miscele assai ricche in AgCl , esso è assai debole e quasi scompare per la miscela a 90 mol. % di AgNO_3 . Si ha quindi formazione di cristalli misti, in limiti ristretti, dalla parte del nitrato di argento. Il punto di trasformazione di AgNO_3 , che si nota nelle curve di raffreddamento con forti arresti, viene notevolmente abbassato per aggiunta di piccole quantità di AgCl fino a 85° , alla quale temperatura la trasformazione rimane costante per tutte le altre miscele.

(1) H. J. Hissink, Zeitschr. f. ph. Chem., 32, 537 (1900).

(2) Van Eyk, Zeitschr. f. ph. Chem., 30, 430 (1899).

(3) Zawidzki, Zeitschr. f. ph. Chem., 47, 721 (1904).

(4) A. Ussow, Zeitschr. f. anorg. Chem; 38, 419 (1904).

(5) F. S. Zemečžny, Zeitschr. f. anorg. Chem; 57, 267 (1908).

(6) Carnelley, Journ. Chem. Soc., 33, 273 (1878).

(7) W. Botta, Centralbl. f. Miner. u. Geol. u. Pal., 5, 138 (1911).

(8) C. Sandonnini, R. Accad. dei Lincei, 21, 1°, 480.

La miscela eutettoide tra cloruro e nitrato di argento giace forse a 92 mol. % di AgNO_3 ; ma dalle durate di arresto non si può dedurre con sicurezza la concentrazione precisa

Come probabilmente a bassa, anche ad alta temperatura non si ha formazione di alcun composto tra i due sali (V. tabella 1^a, fig. 1).

Sistema $\text{AgNO}_3 - \text{AgBr}$.

Il punto di fusione del bromuro di argento da me ottenuto è a 420° , in buon accordo con quello dato da Mönkemeyer ⁽¹⁾ (422°), da C. e Sandonnini ⁽²⁾ (419°).

Come appare dal diagramma fig. 2, la curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del bromuro di argento fino alla temperatura di circa 188° , dove si nota un evidente gomito; poi, per miscele più ricche in AgNO_3 , dapprima si abbassa sino a un punto eutettico a 75 mol. % di AgNO_3 e a 155° , e poi risale gradatamente al punto di fusione del nitrato di argento puro.

Le miscele da 0 a 55 mol. % di AgNO_3 presentano tutte, oltre il primo, un secondo arresto alla temperatura di 188° gradi circa, il quale presenta un massimo di durata per la miscela a 50 mol. % di AgNO_3 . A questa concentrazione l'arresto eutettico a 155° scompare: si ha quindi la formazione di un composto decomponibile alla fusione e al quale spetta la formula $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$.

Le curve di solidificazione delle miscele da 95 a 100 mol. % di AgNO_3 non presentano arresto eutettico, ma un intervallo di cristallizzazione dovuto alla soluzione, in limiti ristretti, di AgBr in AgNO_3 .

Il punto di trasformazione del nitrato di argento si abbassa fortemente per la miscela a 97.5 mol. % di AgNO_3 ; poi rimane costante per le altre miscele a una temperatura di circa 80° , sino a sparire in corrispondenza del composto.

L'eutettoide tra $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$ e AgNO_3 giace a 96 mol. % di AgNO_3 . (V. tabella 2^a, fig. 2).

Sistema $\text{AgNO}_3 + \text{AgI}$.

I dati termici ottenuti in questo sistema sono raccolti nella tabella 3^a e nel diagramma fig. 3.

Il punto di fusione dell'ioduro di argento da me adoperato giaceva a 548° , e il punto di trasformazione a 140° . Questi due punti sono poco discosti da quelli trovati da Mönkemeyer ⁽³⁾ (552° e 143°) e da Sandonnini ⁽⁴⁾ (546° e 142°); si discostano assai di più da quelli dati da Alph. Steger ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ K. Mönkemeyer, N. Jah. f. M. G. P., 22, Bb., 1, (1906).

⁽²⁾ C. Sandonnini, R. Accad. dei Lincei, 21, 2°, 197.

⁽³⁾ K. Mönkemeyer, loc. cit.

⁽⁴⁾ C. Sandonnini, R. Accad. dei Lincei, 21, 2°, 199.

⁽⁵⁾ Alph. Steger, Zeitschr. f. anorg. Chem., 38, 419 (1904).

Questi due sali danno luogo alla formazione di un composto, ma, a differenza del sistema precedente, questo composto è stabile alla fusione.

Dal punto di fusione dell'ioduro di argento puro, la curva di cristallizzazione primaria discende rapidamente sino a un arresto eutettico alla temperatura di circa 80° e a 45 mol. % di AgNO_3 .

Contemporaneamente il punto di trasformazione di AgI discende, per aggiunta di AgNO_3 , sino alla temperatura di 105° .

Dal punto eutettico la curva di cristallizzazione primaria sale assai dolcemente, presentando un massimo assai piatto tra 50 e 60 mol. % di AgNO_3 .

Per miscele più ricche in nitrato di argento, la curva di cristallizzazione ridiscende a un nuovo arresto eutettico di temperatura di pochissimo più bassa, da cui risale direttamente al punto di solidificazione del nitrato di argento puro.

Le curve di raffreddamento delle miscele da 5 a 45 mol. % di AgNO_3 presentano, oltre l'arresto eutettico a 80° , un primo arresto a 105° circa, il quale corrisponde al sopradetto punto di trasformazione dell'ioduro di argento, abbassato per formazione di soluzioni solide del composto in AgI . Che le cose siano realmente così, vien dimostrato dal fatto che, mentre la durata dell'arresto a 105° diminuisce coll'aumentare, nelle miscele, del contenuto in AgNO_3 , quello a 80° va aumentando sempre, sino a che arriva ad un massimo per la miscela a 45 mol. % di AgNO_3 .

Di più, durante l'arresto a 105° si può osservare un cambiamento di colore della massa da rosso-arancio in giallo, dovuto appunto alla trasformazione dell'ioduro di argento dalla forma esagonale nella forma regolare.

Le miscele da 50 a 60 mol. % di AgNO_3 cristallizzano presso a poco a una medesima temperatura. Di queste miscele, però, solamente quella a 60 mol. % di AgNO_3 non ha arresto eutettico. Questa, con assai probabilità, è la concentrazione del composto, al quale quindi spetterebbe la formula $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$ (V. tabella 3^a, g. 3).

L'arresto eutettico a 85° sulle curve di raffreddamento, non si nota se non assai debole per la miscela a 5 mol. % di AgNO_3 , e scompare del tutto per la miscela a 2.5 mol. % di AgNO_3 ; per questa miscela il punto di trasformazione di AgI si trova abbassato a 125° , e a 5 mol. % di AgNO_3 raggiunge la temperatura di circa 105° .

Si può quindi dedurre con sicurezza che si ha formazione di cristalli misti tra AgI nelle sue due forme e il composto $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$.

In modo eguale le miscele di composizione superiore a 90 mol. % di AgNO_3 presentano sulle curve di solidificazione un intervallo di cristallizzazione; e inoltre si osserva che il punto di trasformazione di AgNO_3 viene notevolmente abbassato e che per la miscela a 95 mol. % di AgNO_3 , ha luogo già a 80° .

Questo punto di trasformazione, che si nota per le miscele più ricche in AgNO_3 , scompare per le miscele successive, forse perchè viene ancora di molto abbassato, e, data la bassa temperatura, più non si può seguire con sicurezza.

Il composto che si forma ad alta temperatura, probabilmente $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$, possiede composizione diversa da ciascuno dei due sali ottenuti da Hellwig per via umida. Dall'esame del diagramma ottenuto (fig. 3), non si ha alcuna traccia di questi due composti. Questa differenza di composizione dipende essenzialmente dalla diversità di temperatura, alla quale si opera.

Abbiamo visto come il sistema $\text{TlNO}_3 + \text{TlI}$, studiato da Van Eyk dà luogo semplicemente a formazione di cristalli misti, con lacuna di miscibilità.

Il non formarsi di alcun composto tra TlNO_3 e TlI è forse dovuto al fatto che la elettroaffinità del Tl^+ è troppo forte per dar luogo a formazione di cationi complessi.

La formazione ad alta temperatura dei composti $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$ e $3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgI}$ si deve assai verosimilmente attribuire alla minore elettroaffinità del Ag^+ rispetto al Tl^+ , e, quindi, alla grande facilità, che il debole Ag^+ possiede, di formare cationi complessi.

Concludendo, si può dire che i risultati da me ottenuti coll'analisi termica concordano, almeno qualitativamente, con quelli ottenuti da Hellwig per via umida.

Cosicchè, anche dall'analisi termica viene confermato il fatto, già dedotto da Hellwig, che la tendenza degli alogenuri di argento a dare composti complessi col nitrato corrispondente va aumentando dal cloruro, al bromuro, all'ioduro, ossia col diminuire la elettroaffinità dell'anione alogenico.

I risultati ottenuti stanno quindi in buon accordo colla teoria esposta da Abegg e Bodländer (¹), sull'elettroaffinità e formazione di complessi.

(¹) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem., 20, 453 (1899).

TABELLA 1^a.

Mol. % di AgNO ₃	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi	Temperatura di trasformazione di AgNO ₃
0.00	454°	—	—	—
5.00	444	155°	50	80°
20.00	395	155	70	82
30.00	360	158	115	85
40.00	324	160	180	85
50.00	278	162	210	85
60.00	232	160	260	85
70.00	185	160	280	85
75.00	170	160	300	85
80.00	172	160	260	84
85.00	185	160	150	88
90.00	195	160	30	85
95.00	205-175	—	—	105
100.00	210	—	—	155

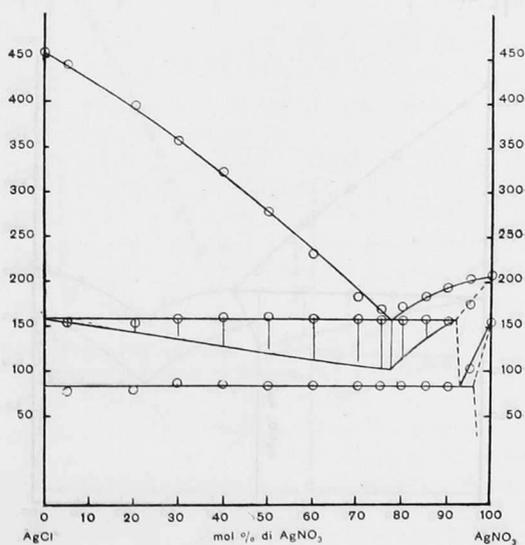


Fig. 1

TABELLA 2^a.

Mol. % di AgNO ₃	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature del 1° arresto eutettico	Durate in secondi	Temperatura d'arresto eutettico	Durate in secondi	Temperatura di trasformazione d'AgNO ₃
0.00	420°	—	—	—	—	—
5.00	400	180°	50	—	—	—
20.00	342	185	100	—	—	—
30.00	302	185	150	—	—	—
40.00	265	188	210	—	—	—
50.00	210	188	240	—	—	—
55.00	190	188	—	145°	20	80°
60.00	185	—	—	154	60	80
70.00	175	—	—	155	230	80
75.80	eut.	—	—	155	280	80
80.00	165	—	—	155	200	82
90.00	195	—	—	148	60	85
95.00	205	—	—	—	—	90
97.50	208-190°	—	—	—	—	110
100.00	210	—	—	—	—	155

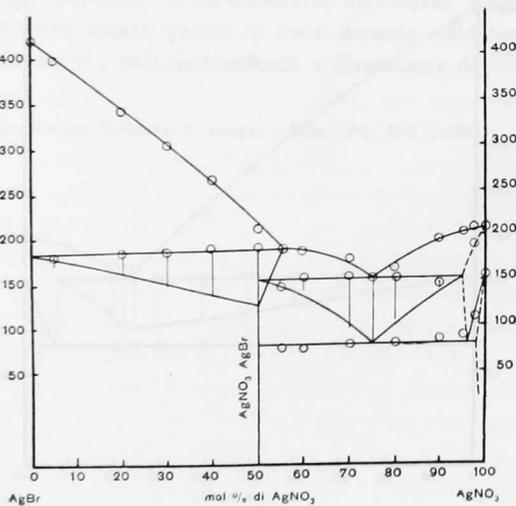


FIG. 2

TABELLA 3^a.

Mol. % di AgNO ₃	Temperatura di cristalliz- zione primaria	Temper. del 1° arresto eutettico	Durate in secondi	Temper. del 2° arresto eutettico	Durate in secondi	Temper di trasfor- mazione di AgNO ₃	Temper. di trasfor- mazione di AgI	Durate in secondi
0.00	548°	—	—	—	—	—	140°	300
2.50	540	—	—	—	—	—	125	280
5.00	525	—	—	—	—	—	105	250
10.00	470	65°	120	—	—	—	105	225
20.00	375	75	350	—	—	—	105	150
30.00	265	78	400	—	—	—	100	80
40.00	140	80	430	—	—	—	105	25
45.00	eut.	80	480	—	—	—	—	—
50.00	100	80	100	—	—	—	—	—
55.00	105	80	?	—	—	—	—	—
60.00	108	—	—	—	—	—	—	—
65.00	—	—	—	105°	350	—	—	—
70.00	115	—	—	105	300	—	—	—
75.00	130	—	—	105	280	—	—	—
80.00	148	—	—	105	250	—	—	—
85.00	170	—	—	102	200	—	—	—
90.00	185	—	—	92	100	—	—	—
95.00	200-165°	—	—	—	—	80°	—	—
97.50	210-190	—	—	—	—	95	—	—
100.00	210	—	—	—	—	155	—	—

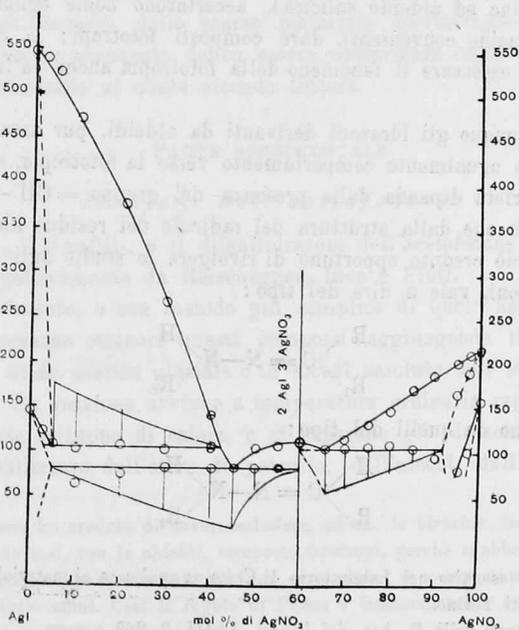


FIG. 3.