

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. — *Sulla tendenza degli alogenuri alcalini a combinarsi cogli alogenuri di argento* <sup>(1)</sup>. Nota II di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una prima Nota <sup>(2)</sup> apparsa su questi Rendiconti, uno di noi ha ricercato coll'analisi termica, la tendenza dei vari alogenuri del sottogruppo del potassio a combinarsi con quelli di argento, deducendone regolarità, che concordano colle conclusioni già tratte da Abegg e Bodländer <sup>(3)</sup> a proposito della formazione di composti molecolari.

È noto come i cloruri del primo sottogruppo si differenziano da quelli del secondo, sia per la capacità di dare soluzioni solide sia per la tendenza a dare combinazioni con altri cloruri.

Parecchi dei composti rivelabili coll'analisi termica tra gli alogenuri di argento e quelli del sottogruppo del potassio erano già da molto tempo noti, essendo stati preparati per deposizione da soluzioni acquose dei sali in questione; ma tuttavia non venne mai isolato alcun composto degli stessi sali di argento con quelli di litio e di sodio, benchè la maggiore solubilità dei sali di argento nelle soluzioni concentrate di questi ultimi, parrebbe doversi attribuire alla formazione di composti complessi.

Per i sali di sodio e di argento Retgers <sup>(4)</sup> trovò che da soluzioni miste dei nitrati e dei clorati, si ha deposizione di soluzione solide di due specie; Hissink <sup>(5)</sup> trovò che da miscele fuse di nitrati si ha pure formazione di due specie di cristalli misti; Nacken <sup>(6)</sup> trovò che si ha formazione di soluzioni solide ad alta temperatura per i solfati tanto nelle forme  $\alpha$  quanto nelle forme  $\beta$  dei due sali; e, finalmente ricordiamo come uno di noi ed anche Botta <sup>(7)</sup> avesse trovato la formazione di soluzioni solide da miscele fuse dei cloruri.

Per i solfati di litio e di argento Nacken (loc. cit.) trovò che unitamente alla formazione di soluzioni solide si ha pure formazione di un composto, mentre che dalle esperienze di uno di noi sulle miscele dei cloruri degli stessi elementi, risulta che si ha solamente formazione di soluzioni

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

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 21, 196 (1912).

<sup>(3)</sup> Zeit. f. an. Ch., 20, 412 (1899).

<sup>(4)</sup> Zeit. f. ph. Ch., 6, 193 (1890).

<sup>(5)</sup> Zeit. f. ph. Ch., 32, 537 (1900).

<sup>(6)</sup> N. Jahrb. f. Min. G. u. P. Beil., 24, 1 (1907).

<sup>(7)</sup> Zent. f. Min. u. Geol., 123 (1911).

solide. Ditte <sup>(1)</sup> dimostrò come anche da soluzioni acquose di due nitrati non si abbia la formazione di un composto.

Secondo le deduzioni di Abegg e Bodländer la tendenza a dare combinazioni molecolari tra i sali di uno stesso tipo aumenta coll'aumentare dell'elettropositività dell'elemento che funziona come ione libero e col diminuire dell'elettronegatività dell'anione; era quindi da vedere se per i sali di litio e di sodio coi sali di argento si manifestasse questa regolarità passando dai cloruri agli ioduri.

In questi ultimi tempi W. Truthe <sup>(2)</sup> ha trovato che da miscele fuse di cianuro sodico e di cianuro di argento si ha, oltre che alla formazione di soluzioni solide, anche la formazione di un composto  $\text{Ag CN} \cdot \text{Na CN}$ .

Noi abbiamo quindi sperimentato i sistemi  $\text{Li Br} - \text{Ag Br}$ ;  $\text{Na Br} - \text{Ag Br}$ ;  $\text{Li I} - \text{Ag I}$ ;  $\text{Na I} - \text{Ag I}$ .

Dei punti di fusioni dei due sali di argento venne già detto in Note precedenti. Dalle nostre esperienze il punto di fusione del bromuro sodico giace a  $747^\circ$  e quello dell'ioduro a  $664^\circ$  in accordo colle temperature date da Amadori <sup>(3)</sup>. Il punto di fusione del bromuro di litio giace a  $566^\circ$ .

Riguardo al punto di fusione dell'ioduro di litio occorre osservare che il ioduro usato venne preparato per essiccazione in capsula di platino dell'ioduro proveniente da Kahlbaum; durante questa operazione il ioduro perde una piccola quantità di iodio, e quindi il punto di fusione dato deve riferirsi ad un ioduro contenente una piccola quantità di ossido.

#### 1°) Il sistema $\text{Li Br} - \text{Ag Br}$ .

Per fusione delle miscele dei due sali si ha formazione di soluzioni solide di una sola specie, le temperature di cristallizzazione delle quali sono intermedie a quelle dei componenti.

Dalle curve di raffreddamento si poté cogliere con sicurezza tanto l'inizio quanto la fine di cristallizzazione per le miscele più ricche in bromuro di litio. Per le miscele più ricche in bromuro di argento si nota sicuramente solo l'inizio di cristallizzazione.

Fino a  $300^\circ$  non si nota alcun altro sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione dei cristalli misti. (Tabella I, figura 1).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 101, 878 (1885).

<sup>(2)</sup> Zeit. f. an. Ch., 76, 129 (1912).

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti 21, 1° sem., 467 (1912).

TABELLA I.

Mol. % di Ag Br	Inizio di cristallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.00	556°	—
10.00	535	522°
20.00	515	485
30.00	484	464
40.00	470	450
50.00	460	435
60.00	448	435
70.00	443	—
44.00	432	—
90.00	427	—
100.00	419	—

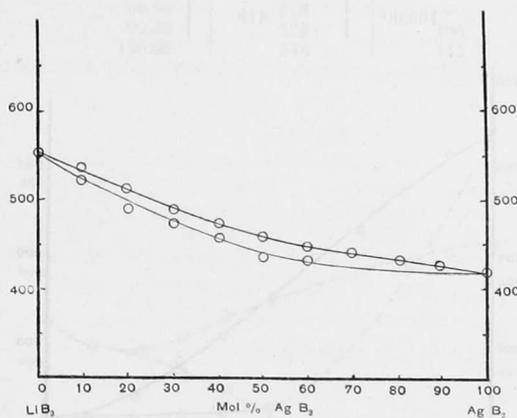


Fig. 1 (1).

2°) Il sistema NaBr-Ag Br.

Dalle miscele fuse dei componenti si origina una serie continua di soluzioni solide che hanno un intervallo di cristallizzazione intermedio alle temperature di solidificazione dei componenti.

La temperatura di fine di cristallizzazione delle miscele sino a 50 mol. % di Ag Br coincide colla temperatura di solidificazione del bromuro di argento stesso, e verosimilmente le miscele da 50 a 100 mol. % di Ag Br alla fine

(1) Nell'esecuzione dei clichés venne erroneamente scritto B<sub>2</sub> anziché Br.

della cristallizzazione depositano questo sale quasi allo stato di purezza (Tabella I, figura 2).

TABELLA II.

Mol. % di AgBr	Inizio di cristallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.00	748°	—
10.00	720	—
20.00	672	—
30.00	630	—
40.00	600	—
50.00	560	430°
60.00	515	430
70.00	490	425
80.00	440	425
90.00	420	410
100.00	419	—

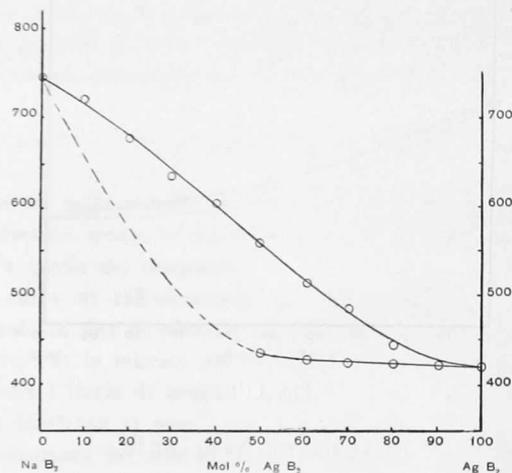


FIG. 2.

3°) *Il sistema LiI-AgI.*

Dal punto di solidificazione dell'ioduro di litio la curva di cristallizzazione primaria discende sino a un punto di minimo a circa 20 mol. % di AgI per risalire poi direttamente sino al punto di solidificazione dello ioduro di argento puro.

Le temperature del punto di trasformazione dell'ioduro di argento per aggiunta dell'ioduro di litio vanno man mano innalzandosi e si notano nelle curve di raffreddamento solamente deboli rallentamenti sino a raggiungere la curva di solidificazione.

Nel diagramma a fig. 3 sono dati solamente gli inizi di solidificazione e di trasformazione, i soli rivelabili con certezza.

TABELLA III.

Mol. % di Ag I	Inizio di cristallizzazione	Temperature di trasformazione di Ag I
0.00	450°	—
10.00	432	—
20.00	422	—
35.00	438	400°
40.00	467	380
50.00	480	360
60.00	498	—
70.00	510	280
80.00	530	—
90.00	539	198
100.00	546	145

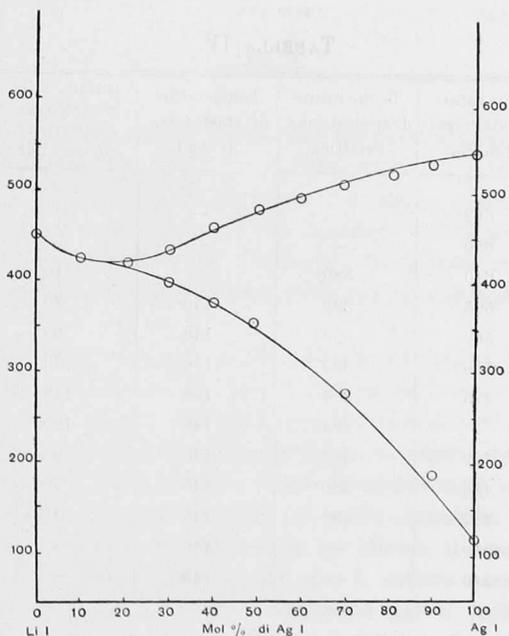


Fig. 3.

Certamente questo caso è da ricondurre ad uno del tipo quinto di trasformazione dei cristalli misti descritti da Roozeboom (1): deve cioè esistere una lacuna di miscibilità nei cristalli misti stabili ad alta temperatura; questa deve giacere nelle vicinanze del minimo trovato nella nostra curva, ma dai dati termici ottenuti non si può dire con sicurezza se questo caso sia esattamente da ricondursi al sottotipo costruito a fig. 16 nel lavoro stesso di Roozeboom oppure una variante di quello a fig. 14, trovata da noi nel sistema cloruro di cesio - cloruro talloso (2).

Va da sè che nella curva di cristallizzazione il minimo è apparente, se si è in presenza del primo dei due casi, è reale soltanto se si è in presenza del secondo.

Ad ogni modo si deve concludere che i due sali danno soluzioni solide in rapporti larghissimi.

4°) Il sistema NaI-AgI.

I due sali sono insolubili allo stato solido, la miscela eutettica giace a 394° a 60 circa mol. % di AgI,

Il punto di trasformazione dell'ioduro di argento nelle varie miscele giace praticamente alla stessa temperatura del sale puro, il quale fatto conforta la conclusione che i due sali siano insolubili allo stato solido.

TABELLA IV.

Mol. % di Ag I	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Temperature di trasformaz. di AgI	Durate della cristallizz. eutettica in secondi	Durate di trasformaz. di AgI in secondi
0.00	662°	—	—	—	—
5.00	650	—	—	—	—
10.00	640	380°	—	10'	?
20.00	595	393	146°	20	90
30.00	560	390	140	60	100
40.00	510	390	146	70	100
50.00	475	3 4	146	110	140
60.00	?	394	146	120	120
70.00	402	392	146	90	130
80.00	430	390	146	50	150
90.00	490	393	146	10	160
95.00	530	—	146	?	200
100.00	546	—	145	—	250

(1) Questi Rendiconti, 21, 1° semestre.

(2) Zeit. f. ph. 30, 426, figg. 14-16.

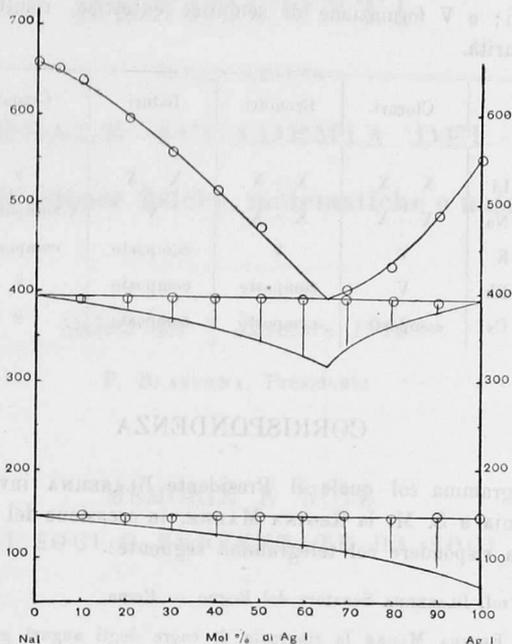


FIG. 4.

Dai sistemi sperimentati risulta che mentre il bromuro e il joduro di litio e il bromuro sodico danno coi rispettivi sali di argento cristalli misti di vari tipi, l'ioduro sodico dà con l'ioduro di argento un semplice eutettico.

Il non formarsi di combinazioni in confronto alla formazione di composti dei sali degli elementi del sottogruppo del potassio con i sali di argento, deve per primo essere ricercata nella minore elettropositività del litio e del sodio.

Come già facemmo notare Truthe trovò la formazione di un composto tra cianuro sodico e cianuro di argento; pare quindi che per ottenere la formazione di composti con i sali degli elementi monovalenti considerati, occorra diminuire la elettronegatività dell'anione al disotto dell'iodio; e che quindi, almeno per i sali di sodio, occorra discendere dagli ioduri ai cianuri.

Riassumendo poi questi risultati con quelli ottenuti in Note precedenti si giunge alla regolarità, che mentre già nei cloruri, il cesio dà col corrispondente sale di argento un composto, per il rubidio occorre passare ai bromuri, per il potassio ai joduri, e finalmente per il sodio ai cianuri: e ciò concorda colle conclusioni di Abegg e Bodländer. Dal quadro seguente, dove l'indicazione X-X indica cristalli misti in ogni rapporto, XX, in rap-

porti limitati; e V formazione di semplice eutettico, risulta chiaramente questa regolarità.

	Cloruri	Bromuri	Ioduri	Cianuri
Li	X X	X - X	X X	?
Na	X - X	X - X	V	X composto X
K	V	V	composto	composto
Rb	V	composto	composto	?
Cs	composto	composto	composto	?

### CORRISPONDENZA

Al telegramma col quale il Presidente BLASERNA inviava gli auguri dell'Accademia a S. M. la REGINA MADRE, in occasione del Suo Genetliaco, S. M. faceva rispondere col telegramma seguente:

Prof. BLASERNA Senatore del Regno — Roma.

S. M. la REGINA MADRE la ringrazia di cuore degli auguri gentili graditissimi espressibile ricorrenza di ieri.

La dama d'onore Marchesa di VILLAMARINA.

E. M.