ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Sui fenomeni di trasformazione nei molibdati e wolframati di sodio* [1]. Nota I di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In alcuni lavori precedenti ho studiato termicamente alcune coppie di sali i cui costituenti erano i solfati, cromati, molibdati e wolframati di sodio e di potassio.

In questi lavori venivano presi in considerazione non solo i fenomeni di solidificazione dei sali e delle miscele, ma nelle masse solide venivano anche seguite le varie modificazioni che avvengono in seguito a trasformazioni dei componenti: tutti questi sali infatti esistono per lo meno in due modificazioni.

Nei Rendiconti di questa Accademia furono pubblicate le ricerche che riguardano le coppie tra solfato, cromato, molibdato e wolframato di potassio [2], quelle dei solfati di sodio e di potassio con i relativi carbonati [3] e nitrati [4]. Altre ricerche furono pubblicate negli Atti del R. Istituto Veneto, e cioè quelle sulle miscele del molibdato e del wolframato di potassio con le corrispondenti anidridi [5], e quelle tra cromati, molibdati e wolframati di sodio e di potassio [6]. In tutte queste ricerche le determinazioni dei singoli punti furono sempre fatte seguendo le curve di raffreddamento, come è uso costante di tutti gli sperimentatori in questo campo.

In un recente lavoro van Klooster [7] ha voluto studiare il grado di esattezza che si può raggiungere nello studio termico seguendo di confronto il riscaldamento ed il raffreddamento della massa. Come materiale di esperienza egli ha scelto appunto i solfati, molibdati e wolframati di sodio e di potassio studiandone la solidificazione, la fusione e le loro trasformazioni.

I dati di van Klooster sui solfati di sodio e di potassio ottenuti nel raffreddamento e riscaldamento concordano con i miei e con quelli di precedenti autori, salvo le usuali piccole diversità nei valori assoluti di temperatura.

Dei corrispondenti cromati van Klooster non si è occupato.

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

(2) Questi Rendiconti, XXII, I, 453. 609 (1913).

(3) Questi Rendiconti, XXI, II, 65 (1912).

(4) Questi Rendiconti, XXII, II, 332 (1913).

(5) Atti R. Istituto Veneto, LXXII, II, 893 (1912-13),

(6) Atti R. Istituto Veneto, LXXII, II, 903 (1912-13).

(7) Zeit. f. anorg. Chemie, *85*, 49 (1914).

Dal complesso delle ricerche finora compiute dai varî autori è indubbio il dimorfismo di entrambi i solfati e cromati di sodio e di potassio: ho ritenuto perciò inutile occuparmi ulteriormente di questi sali.

Interessante e necessario da parte mia si presentava invece il proseguire lo studio dei molibdati e dei wolframati di sodio e di potassio: infatti i risultati ottenuti da van Klooster non sono sempre in accordo con i miei: per il molibdato e per il wolframato di potassio egli trova i miei dati in qualche punto errati, in qualche altro manchevoli: i miei dati sul molibdato e sul wolframato di sodio non erano a conoscenza di quell'autore: le diversità per questi sali non sono rilevanti, ma meritano qualche ulteriore osservazione.

Ho voluto perciò ripetere esperienze in proposito seguendo il riscaldamento e il raffreddamento dei sali, e completare queste ricerche con altre per escludere ogni dubbio sulla natura di certi fenomeni osservati.

In tutte queste esperienze i sali vennero riscaldati entro crogiolo di platino: nel centro della massa veniva immerso direttamente una pila termoelettrica di PtPtRd dello spessore di 0,5 millimetri: le temperature venivano lette direttamente su galvanometro Siemens ed Halske: la pila ed il galvanometro vennero graduate prendendo come punti fissi le temperature di solidificazione del piombo (326°), dell'antimonio (630°) e dell'argento (961°). Le letture venivano fatte di 10″ in 10″.

Il riscaldamento e il raffreddamento venivano fatti in forno a resistenza di filo di nichel e cromo, e venivano regolati mediante un insieme di resistenze in modo da avere ogni 10″ un aumento o una diminuzione di temperatura variabili da 1° a 2°-3°.

Le quantità di sale adoperate erano di 15-20 grammi.

Molibdato sodico. — Il molibdato sodico è tetramorfo. Con il metodo del raffreddamento sono stati osservati dai varî autori i seguenti punti di solidificazione e di trasformazione:

	Punto solidif.	Trasform. 1ª	Trasform. 2ª	Trasform. 3ª
Hüttner e Tammann (1)	692°	620°-605°	—	410°-380°
Boeke (2)	692	619	587°	431
Groschuff (3)	686	609	575	408
Amadori (loc. cit.) . .	688	614	574	405
Van Klooster (loc. cit.)	685	626	580	397

Il sale adoperato in queste, come nelle precedenti ricerche, fu il molibdato sodico Kahlbaum che venne disidratato mediante riscaldamento.

Anche in queste ricerche il punto di solidificazione risultò a 688°. I due primi punti di trasformazione risultarono a 616° e 580°. Il terzo punto

(1) Zeit. f. anorg. Chemie, *43*, 215 (1905).
(2) Zeit. f. anorg. Chemie, *50*, 355 (1906).
(3) Zeit f. anorg. Chemie, *58*, 113 (1908).

di trasformazione fu trovato a 410°; la trasformazione avviene con notevole sviluppo di calore.

Van Klooster seguendo il riscaldamento del molibdato sodico ottenne trasformazioni a temperature superiori a quelle avute nel raffreddamento e date nella tabella, e cioè le temperature di trasformazione osservate furono: 640°, 592°, 445°.

Anche le mie ricerche fatte riscaldando il sale condussero a temperature di trasformazioni superiori a quelle avute nel raffreddamento. La I e la II trasformazione risultarono a temperature di 10-15° superiori a quelle osservate nel raffreddamento, e cioè a 634° e a 592°: l'altra trasformazione risultò a 444°, e cioè a una temperatura di 34° superiore a quella avuta nel raffreddamento.

È noto per le ricerche di Boeke [1] quale influenza su quest'ultima trasformazione possa avere la presenza di piccole quantità di certi sali, e come ad esempio la presenza di 1 % di solfato abbassi circa 200° quella temperatura di trasformazione.

A questo proposito farò notare che in alcune esperienze ho agito con un molibdato sodico, il quale, mentre mostrava lo stesso punto di solidificazione e gli stessi punti di trasformazione I e II subiva la III trasformazione con arresto considerevole a 254°. Il sale mostrò all'analisi che conteneva piccole quantità di solfato al quale probabilmente era dovuta la bassa temperatura di trasformazione.

È però da notare che, raffreddato il sale, questo per successivo riscaldamento non dava il punto di trasformazione a 254°, ma a 444°: ciò avveniva non solo se nel raffreddamento si portava il sale a temperatura ordinaria, ma anche se oltrepassata di poco la trasformazione, per es. fino a 220°, subito lo si riscaldava. Se al contrario il sale veniva raffreddato solo fino ad una temperatura superiore anche lievemente a quella cui la trasformazione avviene, per es. fino a 270, per successivo riscaldamento a 444° non si manifestava alcun effetto termico.

Wolframato sodico. — I punti di solidificazione e di trasformazione di questo sale trovati con il raffreddamento delle masse fuse sono i seguenti:

	Punto di solidificaz.	Trasform. 1ª	Trasform. 2ª
Hüttner e Tammann (loc. cit.)	698°, 690° (?)	—	570°
Boeke (loc. cit.)	698	588°	564
Parravano [2]	698	585	568
Van Klooster [3]	700	589	572
Amadori (loc. cit.)	694	576	560
Van Klooster (loc. cit.) . . .	694	587	570

[1] Zeit. f. anorg. Chemie, *50*, 355 (1906); Zeit. f. phys. Chemie, *56*, 686 (1906).
[2] Gazz. Chim. ital., *39*, *b*, 55 (1909).
[3] Zeit. f. anorg. Chemie, *69*, 135 (1910).

Van Klooster come in precedenti ricerche anche in queste ultime trovò, con il metodo del raffreddamento, che si hanno due effetti termici notevoli a 587° e a 570°, i quali dovrebbero corrispondere a due trasformazioni del wolframato sodico. Riscaldando però la massa salina non riebbe i due arresti osservati nel raffreddamento, ma un solo arresto, il superiore, a 587°.

In queste mie ricerche compiute come le precedenti su wolframato sodico Kahlbaum, la temperatura di solidificazione risultò a 696°, e alquanto superiori a quelle avute precedentemente furono le due temperature di trasformazioni, cioè 582° e 571°; quest'ultima con effetto termico di molto superiore alla precedente. Riscaldando la massa ebbi un solo arresto a 580°-584° di durata considerevole.

Dalla comparsa di questa unica variazione termica che si osserva nel riscaldamento van Klooster deduce che solo una trasformazione ha realmente luogo per il wolframato sodico a 587°.

A questo proposito van Klooster compì alcune esperienze.

Raffreddata la massa a 586°, un grado sotto la temperatura del primo effetto termico, e mantenuta a questa temperatura per circa mezz'ora, per raffreddamento successivo riottenne l'arresto a 570°.

Riscaldata la massa a 583°, e mantenuta a questa temperatura per 15 minuti, per successivo raffreddamento riottenne l'arresto a 570°.

Queste esperienze mi sembra confermino l'esistenza di due trasformazioni. Infatti la prima esperienza mostra che mantenendo la massa a 586° non si completa la trasformazione iniziata a 587°, poichè per raffreddamento si ha un nuovo effetto termico a 570°: la trasformazione che avviene a 587° quindi è diversa da quella che avviene a 570°. La seconda esperienza mostra che riscaldando la massa a 583° avviene una trasformazione; infatti per raffreddamento si ha l'effetto termico a 570°: non è perciò necessario raggiungere la temperatura di 587° perchè avvenga una trasformazione.

La doppia trasformazione che avverrebbe a queste temperature è confermata dalle ricerche ottiche compiute da Boeke. Egli osservò che i cristalli di wolframato sodico, i quali al di sopra di 600° sono doppio rifrangenti, poco al di sotto di 600° assumono una forte doppia rifrangenza e cambiano colore; a una temperatura un po' inferiore diventano rapidamente isotropi. Gli stessi fenomeni si ripetono inversamente per lento riscaldamento dei cristalli.

Le ricerche di Boeke hanno inoltre mostrato che le due trasformazioni del wolframato di sodio a 588° e a 564° sono della stessa natura di quelle del molibdato di sodio a 587° e a 431°; cosicchè per le miscele dei due sali si hanno due curve continue distinte di trasformazione che congiungono i due punti di trasformazione del wolframato con quelli del molibdato.

Anche nelle mie ricerche sulla coppia wolframato di sodio e wolframato di potassio si notarono due curve di trasformazione distinte che si staccano dai due punti di trasformazione del wolframato sodico osservati.

Questo complesso di ricerche confermano che il doppio effetto termico osservato nel raffreddamento della massa, è dovuto a una doppia trasformazione del sale.

In altra Nota verrà trattato dei fenomeni di trasformazione nei corrispondenti sali di potassio.

Mineralogia. — *Sulla vera natura della miersite e della cuprojodargirite* [1]. Nota II di E. Quercigh, presentata dal Socio G. Struever.

Riassunti sommariamente, nella precedente Nota [2], lo stato attuale del problema ed i risultati ottenuti coll'analisi termica del sistema $AgI + CuI$, che escludono la formazione, in quelle condizioni, del composto $4AgI . CuI$, corrispondente alla miersite di Spencer, espongo qui gli ulteriori risultati ottenuti per altra via, allo scopo di completare e controllare i precedenti.

2) *Esame delle sezioni sottili dei blocchi analizzati termicamente.*

Osservando a luce parallela e convergente, le sezioni sottili che mi preparai tanto dalla parte di fondo che da quella superiore, delle varie masse provenienti dalle fusioni, risulta che:

1. Lo joduro d'argento puro, si presenta in prismi di color giallo-canario, tendente al verde-bottiglia molto chiaro, birifrangenti, con estinzione parallela alla direzione d'allungamento, che è otticamente positiva.

2. Le miscele al 95 % AgI, che termicamente presentano un rallentamento a 175° ed un arresto a 147°, si mostrano di colore e proprietà simili al AgI puro, ma con molte plaghe colorate un po' più intensamente, che, esaminate, anche a luce convergente, si dimostrano monorifrangenti. La presenza di una quantità limitata di sostanza birifrangente, toglie ogni dubbio che l'invarianza dell'equilibrio a 147°, sia dovuta alla trasformazione della fase isotropa in quella esagonale del AgI, derivata da uno smistamento eventuale che accompagna la trasformazione dei cristalli misti, iniziatasi a 175°.

3. Miscele al 90 % AgI, si presentano come la precedente, ma possiedono minor quantità di elementi birifrangenti. Ciò dimostra che anche a questa concentrazione si è manifestato lo smistamento, quantunque l'analisi termica nulla abbia detto in proposito direttamente, e solo l'esame della durata dell'equilibrio invariante a 147°, per le miscele al 95 % AgI, in confronto a

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

[2] Rend. Acc. Linc., XXIII (1914), 1°, 446.