

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Come ho già detto, in tutte le misure di solubilità relative al sale doppio in esame ho potuto riscontrare che il corpo di fondo manteneva costantemente la composizione $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, giacchè le analisi del corpo di fondo stesso, eseguite nel modo già indicato, non lasciano dubbio a tale riguardo. Le divergenze ottenute nei risultati analitici tra il peso di MgSO_4 trovato, e la quantità di questo dedotta dal corpo di fondo prelevato, non hanno infatti mai superato il 0.5 %, il più delle volte mantenendosi assai inferiori. Era dunque già questo un indizio per ritenere che nell'ambito delle temperature esaminate non dovesse trovarsi alcun punto di trasformazione, tanto più che le curve di solubilità ottenute sono assai regolari e senza deviazioni. Poteva tuttavia darsi che, per circostanze specialissime non prevedibili *a priori*, le variazioni nella solubilità non fossero tali da manifestarsi in un cambiamento sostanziale del corpo di fondo. È anche per questo che ho eseguito ricerche per trovare gli eventuali punti di trasformazione del sale, ricerche le quali formeranno oggetto di una prossima Nota.

Per ora resta dunque stabilita la curva di solubilità del solfato ammonico-magnesiaco, risolvendo così da una parte le incertezze esistenti e dall'altra estendendo fino a 100° le misure. Inoltre, con la determinazione della curva ghiaccio e del punto criodratice, ho stabilito il controllo delle osservazioni, dimostrandone la validità.

Chimica. — *Sulle amalgame di calcio* ⁽¹⁾. Nota di L. CAMBI e di G. SPERONI ⁽²⁾, presentata dal Socio R. NASINI.

Le amalgame dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi presentano, come è ben noto, una ricca serie di composti che, sebbene ora rientrino nella vasta classe dei composti fra metalli, ne costituiscono pur sempre uno dei gruppi più interessanti.

Le conoscenze sulle amalgame di Mg, Ca, Sr, Ba, e sui composti relativi, sono di gran lunga più limitate di quelle sulle amalgame dei metalli alcalini. Queste amalgame, dal punto di vista sistematico, dovrebbero costituire un gruppo di transizione a quelle dell'alluminio e dei metalli delle serie impari del III e IV gruppo del sistema.

Queste ultime ci sono note, ed in modo incerto, soltanto in qualche caso; ma sappiamo che per diverse proprietà debbono differenziarsi notevolmente da quelle del I e II gruppo ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

⁽²⁾ Alludiamo alle amalgame di Al e Ce.

⁽³⁾ W. Kettmeil, Zeit. anorg. Ch., 38 (1904), 213.

Le ricerche che ebbero maggior portata per il problema della composizione dei composti delle amalgame dei metalli alcalini furono quelle dovute all'applicazione della teoria delle fasi: dai primi tentativi che si ebbero per opera di Kerp ⁽¹⁾, alle ricerche di Kurnakow ⁽²⁾ infine alla piena applicazione dell'analisi termica, da parte di Schöller, al sistema Na — Hg ⁽³⁾. Poi E. Janecke riprendeva lo studio del sistema K — K₂Hg ⁽⁴⁾; e dopo si ebbero le ricerche di Kurnakow e Zukowsky sui sistemi Cs — Hg, Rb — Hg ⁽⁵⁾, Li — Hg ⁽⁶⁾.

Pure nel campo dei metalli alcalini, non tutti i dubbi sono ancora risolti. Abbiamo qualche incertezza per alcuni composti: ad es., nel sodio per il composto Na₁₂Hg₁₃, accanto a NaHg; quelli del potassio KHg₉(KHg₁₀), K₂Hg₉(KHg₄ o KHg₅); infine, i composti del cesio ⁽⁷⁾.

Ricordiamo che le ricerche sulle varie proprietà fisiche di questo gruppo di amalgame, generalmente compiute quando erano assai limitate le conoscenze sui sistemi binari relativi, non ci hanno sinora fornito dati sufficienti per la maggior parte dei composti. Come le ricerche sulle variazioni del calore di formazione ⁽⁸⁾, sui volumi specifici ⁽⁹⁾, sul potere elettromotore ⁽¹⁰⁾.

Ma i dati che possediamo sulle amalgame dei metalli alcalino-terrosi, ci lasciano completamente incerti su tutti i composti fin qui descritti.

Su questo gruppo di amalgame, le ricerche più importanti sono quelle di Kerp e Böttger ⁽¹¹⁾, i quali applicarono alle amalgame di Sr e Ba il loro metodo della determinazione della solubilità, separando a varie temperature i composti cristallini dalle loro soluzioni sature. Le altre indagini che ci sono note furono pure dirette ad isolare i vari composti, e fornirono spesso risultati non concordanti, sia per le diverse condizioni di esperienza, sia per la difficoltà di esse ⁽¹²⁾.

⁽¹⁾ Kerp. Zeit. anorg. Ch., 17 (1895), 284; Kerp e Böttger, ibid., 25 (1901).

⁽²⁾ Zeit. anorg. Ch., 23 (1900), 439.

⁽³⁾ Zeit. anorg. Ch., 40 (1904), 385.

⁽⁴⁾ Zeit. phys. Ch., 58 (1907), 245.

⁽⁵⁾ Kurnakow e Zukowsky, Zeit. anorg. Ch., 52 (1907), 416.

⁽⁶⁾ Zukowsky, Zeit. anorg. Ch., 71 (1911), 403.

⁽⁷⁾ Vedi a proposito le osservazioni di K. Bornemann [Metall., 6 (1909), 242].

⁽⁸⁾ Berthelot, Annales (5) 18 (1878) 433.

⁽⁹⁾ E. Maey, Zeit. phys. Ch., 29 (1899), 119.

⁽¹⁰⁾ F. Haber e Sack, Zeit. Elektroch., VIII (1902), 245.

⁽¹¹⁾ M. Sack, Zeit. anorg. Ch., 34 (1903), 337; M. Reuter, Zeit. Elektroch., VIII (1902), 801.

⁽¹²⁾ loc. cit., 34 e seg.

⁽¹³⁾ Gunz e Féréé, Bulletin (3) 15 (1896), 834; 17 (1897), 390; — Gunz e Roederer, Bulletin (3) 35 (1906), 495; — G. Mc. P. Smith e H. Bennet, J. Am. Ch. Soc., 32 (1910), 64.

Le conoscenze sulle amalgame di calcio erano finora limitate ad alcuni prodotti cristallini, su cui si avevano i dati più incerti.

Kerp e Böttger ⁽¹⁾, che avevano osservato la difficoltà a produrre le amalgame di calcio, non si occuparono di esse. J. Féréé ⁽²⁾ descrisse un'amalgama Ca_3Hg_4 , ottenuta concentrando per distillazione nel vuoto amalgame diluite. Appare dubbio che possa trattarsi veramente di un composto Ca_3Hg_4 , essendo esso un semplice residuo di distillazione, mentre alla temperatura alla quale operava Féréé, tali amalgame hanno una notevole tensione di vapore.

I. Schürger ⁽³⁾ ottenne poi un composto CaHg_5 ; che isolava, in grandi cristalli rombici con spigoli arrotondati, da miscele di mercurio con il 5 % di calcio che avevano reagito a lungo a 220°. Infine Moissan e Chavanne ⁽⁴⁾ descrissero CaHg_8 isolato a temperatura ambiente, in cristalli esagonali, pure da soluzioni di calcio in mercurio (circa al 2 %). Notavano inoltre, questi autori, altri cristalli più minuti, a maggior tenore di mercurio ma di formula non precisabile.

Ai prodotti CaHg_5 e CaHg_8 possiamo rivolgere l'osservazione già diretta a tutte le ricerche tendenti ad isolare i composti cristallini delle amalgame: la difficoltà cioè di eliminare da essi la soluzione madre. Sono interessanti, a questo riguardo i diversi risultati ottenuti da vari autori con le stesse amalgame, operando la filtrazione o la separazione in modi diversi. Kerp e Böttger ammisero in alcuni casi un'azione decomponente della pressione esercitata sui cristalli nell'operazione di separazione del liquido, come ad es. per il composto KHg_{14} che si trasformerebbe in KHg_{12} ⁽⁵⁾. E a questo proposito ricordiamo le amalgame di litio: Kerp e Böttger descrissero LiHg_5 ⁽⁶⁾, separato per filtrazione; Mc. Smith, centrifugando, descrisse dapprima LiHg_4 ⁽⁷⁾, poi LiHg_3 ⁽⁸⁾ in accordo con i dati termici di Zukowsky.

In questi metodi di separazione diretta non si tenne poi conto dei fenomeni di miscibilità allo stato solido, che potevano essere presenti fra mercuridi o fra mercuridi e mercurio ⁽⁹⁾.

Nell'intento di determinare i composti fra calcio e mercurio, e di fissare il loro comportamento, prima di procedere ad altre ricerche su queste amalgame, abbiamo applicato ad esse l'analisi termica.

⁽¹⁾ loc. cit., pag. 32.

⁽²⁾ Compt. rendus, 127 (1898), 619.

⁽³⁾ Zeit. anorg. Ch., 25 (1901), 426.

⁽⁴⁾ Compt. rendus, 140 (1905), 125.

⁽⁵⁾ loc. cit., pag. 8 e 44.

⁽⁶⁾ ibidem, pag. 29.

⁽⁷⁾ Journ. am. chem. Soc., 31 (1909), 799; 32 (1910), 622.

⁽⁸⁾ Zeit. anorg. Ch., 74 (1912), 172.

⁽⁹⁾ Zukowsky, loc. cit. 403.

PARTE SPERIMENTALE.

Le amalgame di calcio vennero preparate usando calcio elettrolitico del commercio, che era al 99.8 % come ci dimostrò l'analisi da noi eseguita. Il mercurio era puro, ridistillato.

Dopo un esame preliminare dei vari metodi usati dai diversi autori per la preparazione delle amalgame, adottammo in massima quello di Moissan e Chavanne (¹), che semplificammo alquanto. Abbiamo notato che il maggior impedimento alla reazione fra calcio e mercurio è dato appunto dalle tracce di petrolio, olio di vasellina ecc., in cui generalmente si conserva il metallo, che aderiscono alla sua superficie tenacemente.

Tagliammo il calcio in lastre che pulivamo con un'energica raspatura e il metallo veniva pesato poi rapidamente in un pesa-filtro e tagliato, in pezzetti. Così preparato, veniva unito al mercurio secco in una provetta di vetro di Jena che chiudevamo alla lampada.

Come già notarono gli A.A. surricordati, osservammo che la formazione della amalgama si inizia soltanto dopo un'energica agitazione del calcio col mercurio: i frammenti di calcio cominciano così ad amalgamarsi nei loro spigoli, e da allora la reazione procede lentamente da sè con lento svolgimento di calore.

Per le miscele fino al 20 ‰, il processo si compie in 24-36 ore; per quelle più concentrate, si richiede un tempo maggiore: e noi ricorremmo anche al riscaldamento a 150°-200°, che prolungammo per 60-72 ore. Non ostante il riscaldamento, anche a temperature di 250°-300°, le miscele superiori al 60 ‰ di calcio mostrarono di assumere un equilibrio stabile soltanto con estrema lentezza: anche dopo molte ore, si notavano, nella loro massa, dei pezzetti calcio amalgamati, soltanto alla superficie.

Non potendosi raggiungere, come più oltre esporremo, la temperatura di fusione completa di queste miscele a pressione ordinaria, temperatura superiore al loro punto d'ebollizione, per un'indagine più sicura le abbiamo riprodotte concentrando per distillazione amalgame più diluite dal 25 ‰ al 30 ‰.

Preparammo le amalgame da concentrare in un tubo di vetro piegato a gomito che serviva da piccola storta, congiungendo la sua estremità affilata con un collettore: le distillazioni vennero compiute nel vuoto secco, a pressione di 20 mm. circa e a temperature da 300° a 330°.

L'analisi termica delle varie miscele venne compiuta a mezzo di un galvanometro e di una termopila argento-costantana; le temperature inferiori allo 0° vennero determinate con una coppia rame-costantana (²); le letture

(¹) loc. cit., pag. 126.

(²) Entrambe le pile vennero graduate mediante i punti fissi solitamente usati.

vennero compiute direttamente, e controllate anche mediante un galvanometro registratore. La velocità di raffreddamento era di $0^{\circ},10-0^{\circ},12$ per secondo. Le amalgame, durante la misura, vennero mantenute in atmosfera secca di anidride carbonica od azoto: tanto alle temperature superiori, quanto a quelle inferiori allo zero ⁽¹⁾.

Per le temperature sotto 0° usammo un bagno frigorifero anidr. carbonica solida-alcool metilico: ponemmo la poltiglia frigorifera in un largo tubo di Dewar; e la provetta, in cui era contenuta la lega, era protetta, da un troppo rapido raffreddamento, mediante quattro camicie successive di aria. Le letture vennero spinte fino alla temperatura del miscuglio raffreddante: cioè fino a -73° .

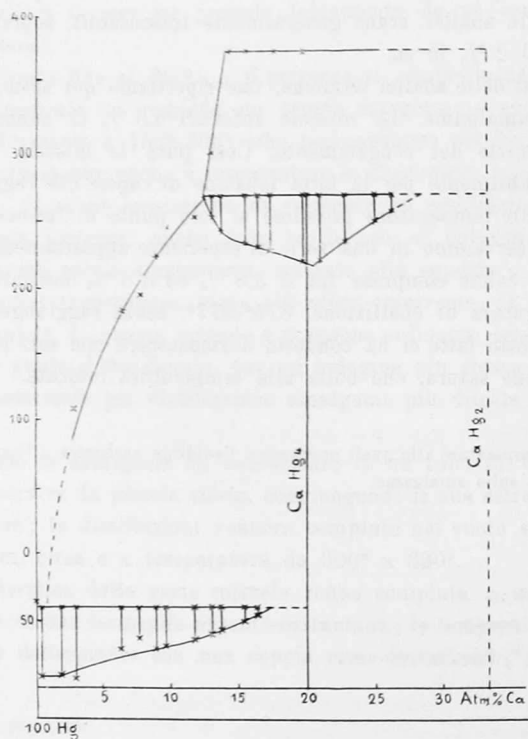
La composizione delle miscele venne controllata dopo l'analisi termica, analizzando la massa totale della lega adoperata: trattandola con ac. cloridrico diluito e lasciandola reagire per 24-36 ore. La determinazione del calcio per le amalgame diluite venne eseguita volumetricamente, impiegando ac. cloridrico $\frac{n}{10}$; per le più concentrate venne dosato il calcio, precipitandolo come ossalato da un'aliquota della soluzione cloridrica totale. Le deviazioni fra le percentuali alle quali le leghe erano state preparate e quelle risultanti dalle analisi erano generalmente trascurabili, soprattutto per le amalgame dal 2 % in su.

I risultati delle analisi termiche, che riportiamo qui sotto, si riferiscono a 30 gr. di amalgame. Le miscele inferiori 0,6 % ci hanno fornito dati incerti sull'inizio del congelamento. Così pure le miscele dal 3,0 % al 3,8 %, probabilmente per la forte tensione di vapore che raggiunge in esse il mercurio alle temperature prossime al loro punto di fusione.

Come osservammo in una serie di esperienze appositamente condotte le, amalgame di calcio comprese fra il 3,8 % ed il 6 % mostrarono tutte una stessa temperatura di ebollizione, $375^{\circ}-377^{\circ}$, senza raggiungere la fusione completa. Questo fatto ci ha condotto a riconoscere che esse presentano una stessa soluzione satura, che bolle alla temperatura indicata.

(¹) Alle temperature alle quali operammo, l'anidride carbonica e l'azoto non avevano azione sensibile sulle amalgame.

N.	Ca % in gr.	Ca % in atm.	Inizio della cristallizza- zione	Eutettico	Durata dell'eutettico	Arresto	Durata dell'arresto	Tempe- ratura di ebollizione
1	0	0	39°,6					
2	0,084	0,48	?	- 40°	500''			
3	0,375	1,82	?	- 42	500			
4	0,630	2,86	109	- 42,5	530			
5	1,38	6,55	184	- 41,5	300			
6	1,65	7,75	195	- 41,5	220			
7	1,98	9,07	225	- 40	380			
8	2,11	9,65	244	- 40,5	300			
9	2,62	11,87	252	- 40	240			
10	2,90	13,0	264	- 40	180	264	30''	
11	3,10	13,81	300	- 41,7	140	264	120	377°
12	3,66	15,48	—	- 40	60	264	120	377
13	3,80	16,37	—	- 40	—	266	150	377
14	4,06	17,40	—	—	—	266	150	377
15	4,70	19,80	—	—	—	266	180	
16	5,00	20,86	—	—	—	266	190	
17	5,50	22,55	—	—	—	266	140	
18	6,21	24,80	—	—	—	266	70	
19	6,44	25,63	—	—	—	266	50	
20	8,89	32,81	—	—	—	266	?	



Dato che il metodo termico ci conduceva al composto CaHg_4 in luogo di CaHg_5 , descritto da Schürger, ripetemmo le analisi termiche nel tratto da 15 ai 20 moli di Ca, anche in condizioni diverse; ed in tre serie di esperienze abbiamo ottenuti gli stessi risultati. Confermando che il massimo di arresto si manifesta sempre, in modo sensibile, a percentuali rispondenti a Ca:4 Hg.

L'eutettico a -41° non si manifesta nel tratto dai 17 atom. % di Ca ai 20 atom. %; ciò potrebbe far supporre la presenza di una miscibilità parziale, allo stato solido, fra CaHg_4 e Hg. Un comportamento analogo ha notato anche Schüller, per il composto NaHg_4 , come si deduce dal suo diagramma.

Non abbiamo per ora proseguito nell'indagine delle amalgame superiori al 9 % giacchè queste, ottenute come residuo della concentrazione per distillazione, si presentano in masse spugnose che, portate a temperatura superiore ai 400° , non fondono e perdono mercurio e si prestano male all'analisi termica: occorrerebbe fonderle a pressione più elevata.

Riassumendo, nel tratto del sistema Ca—Hg, fino a 33 atomi % di Ca, all'analisi termica si presenta il composto CaHg_4 che fonde, decomponendosi, a 266° : a temperature superiori si ha probabilmente la separazione primaria del composto CaHg_2 . Le miscele oltre i 14 atom % di Ca non fondono completamente, a pressione ordinaria; ma raggiungono la temperatura d'ebollizione a 377° .

L'analisi termica adunque non conferma alcuno dei composti, descritti finora, a maggior tenore di mercurio; analogamente, del resto, a quanto si è verificato nei sistemi Na—Hg e K—Hg, nei quali l'analisi termica stabilì composti ad un assai più basso contenuto di mercurio che non quello intravvisto per altre vie ⁽¹⁾.

Chiudendo, ricordiamo che il composto CaHg_4 si ravvicina a NaHg_4 ; mentre invece i composti, descritti da Kerp e collaboratori, SrHg_{12} e BaHg_{12} , richiamano quelli del potassio e cesio, KHg_9 e CsHg_{10} . Ritorniamo su questo argomento quando avremo più sviluppato le ricerche che stiamo compiendo sulle amalgame degli altri metalli alcalino-terrosi.

⁽¹⁾ Ricordiamo anche che Mc. P. Smith [Zeit. anorg. Ch., 88 (1914), 161], ritornando sulle relazioni fra i coefficienti di diffusione dei metalli in soluzione nel mercurio e la facoltà di essi di combinarsi con questo, dedusse alcune costanti dai coefficienti stessi, ammettendo che i metalli alcalini ed alcalino-terrosi diffondano in complessi MHg_n . Per il calcio calcola CaHg_5 , come per il sodio NaHg_5 . Osserveremo che le costanti calcolate da Smith, se costituiscono una prova indiretta dell'esistenza di mercuridi di calcio in soluzione, non possono però fornirci alcun dato assoluto sui composti che si separano allo stato solido: in soluzione potrebbero anche aversi equilibri tra forme diverse di mercuridi.