ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Analisi termica di miscele di idrati e alogenuri alcalini.* II: *Composti di sodio* [1]. Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle ricerche sperimentali intraprese sullo studio termico delle miscele di idrati e alogenuri alcalini, riferisco in questa Nota i risultati tecnici ottenuti, studiando il comportamento ad alta temperatura dei seguenti sistemi: Na OH-Na Fl, Na OH-Na Cl, Na OH-Na Br, Na OH-Na J, formati dall'idrato di sodio e dai corrispondenti sali alogenati.

Il modo di operare fu identico a quello descritto nella Nota precedente [2]: la fusione delle miscele veniva fatta in corrente di azoto e in crogiolo di argento, e la misura delle temperature con una pila argento-nichel. Riguardo l'attaccabilità verso l'argento dell'idrato sodico, si deve notare che essa è alquanto minore del corrispondente idrato potassico; e l'idrato sodico, inoltre, è assai stabile alla fusione, cosicchè può venire riscaldato a temperatura piuttosto elevata, senza subir la minima scomposizione. I prodotti adoperati provenivano tutti dalla ditta C. Erba di Milano. Per l'idrato sodico venne determinata la quantità di carbonato e di acqua che esso conteneva. L'analisi eseguita su un prodotto preso da un vaso aperto per la prima volta, dette i seguenti risultati: Na OH contiene Na OH = 97,46 %, $Na_2 CO_3$ = 1,64 %, $H_2 O$ = 0,9 %.

Nel corso delle esperienze il peso delle varie miscele venne tenuto costantemente eguale a grammi trenta.

Sistema Na OH-Na Fl.

Sul punto di fusione e di solidificazione dell'idrato sodico si hanno dati assai scarsi. Hevesy [3], il quale studiò il comportamento termico degli idrati alcalini, dà questi punti rispettivamente a 318°,4 e a 299°,5. Neumann e Bergve [4] trovavano il punto di solidificazione a 300°. Dalle mie esperienze questi due punti risultarono rispettivamente a 310° e a 290°.

Per il fluoruro potassico il punto di fusione da me trovato a 1005° è in ottimo accordo con quello dato da Plato [5] (992°), da Kurnakow e

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Rend. Accad. Lincei, XXIV, 1° sem., pag. 738.

[3] Zeitschrift f. ph. Chem., *73*, 667 (1910).

[4] Zeitschrift f. Elektroch., *9*, 271 (1914).

[5] Zeitschr. f. phys. Chem. *58*, 364 (1907).

Žemčužny [1] (997°), differisce da quello trovato da Ruff e Plato [2] (980°), e da Puschin e Baskow [3] (1040°).

Questi due sali dànno luogo a formazione di cristalli misti con lacuna di miscibilità.

Si ha quindi, a differenza del sistema KOH-KFL, formazione di due specie di soluzioni solide.

La curva delle temperature di cristallizzazione primaria si trova intermedia ai punti di solidificazione dei due componenti, e presenta un leggerissimo gomito alla concentrazione di 90 mol. % di Na OH. Per le miscele da 20 a circa 90 mol. % di idrato sodico si nota, oltre al primo, un secondo arresto alla temperatura di 360° circa. Il punto di trasformazione di Na OH, che per l'aggiunta di Na Fl viene leggermente abbassato, forma col limite delle soluzioni solide di Na Fl in KOH, un eutettico, il quale presenta un massimo di durata a circa 80 mol. % di idrato sodico e si annulla rispettivamente a circa 5 e a 10 mol. % di Na OH.

Mentre per le miscele da 5 a 80 mol. % di Na OH fu possibile cogliere con ogni esattezza la temperatura e la durata dell'arresto eutettico, per le miscele da 80 a 100 mol, % di idrato sodico questo non è possibile, poichè l'arresto dovuto alla trasformazione si confonde con quello eutettico (Vedi tabella I e fig. 1).

TABELLA I.

Peso % NaOH	Peso % NaFl	Mol. % NaOH	Mol. % NaFl	Temperature inizio cristallizzaz.	Temperature I arresto	Temperature fine cristallizzaz.	Temper. trasformazione NaOH	Temper. arresto eutettico	Durate in secondi
00.00	100.00	00 00	100.00	1005	—	—	—	—	—
10.00	90.00	10.64	89.54	960	—	850	—	—	—
20.00	80.00	20.83	79.17	922	360	—	—	260	20
30.00	70.00	31.12	68.88	885	360	—	—	260	40
40.00	60.00	41.15	58.85	845	360	—	—	263	70
50.00	50.00	51.23	48.77	800	360	—	—	263	90
60.00	40.00	61 22	38.72	685	365	340	—	265	120
70.00	30.00	71.14	28.86	580	365	330	—	265	140
80.00	20.00	82 25	17.75	430	365	320	270	—	—
90.00	10.00	90 36	9.64	365	365	318	280	—	—
95.00	5.00	95.56	4.44	340	—	315	285	—	—
100.00	00.00	100.00	00.00	310	—	—	290	—	—

(1) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *52*, 186 (1907).
(2) Ber. *36*, 2363 (1903).
(3) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *81*, 349 (1913).

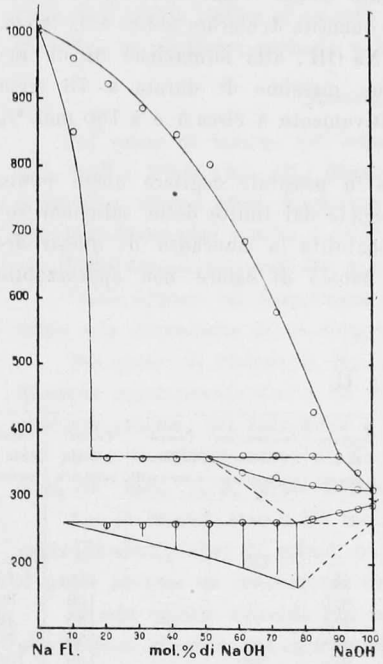

Fig. 1.

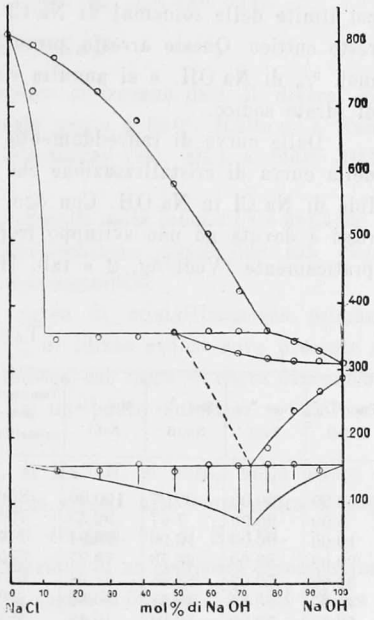

Fig. 2.

Sistema Na OH-Na Cl,

Il punto di fusione di Na Cl giace, secondo le mie esperienze, a 806°. Esso è in buon accordo con quello dato da White [1] (800°), da Arndt [2] (805°), da Ruff e Plato [3] (820°), da Hüttner e Tammann [4] (810°), da Menge [5] (803°), da Truthe [6], da Sandonnini [7] (806°).

Questo sistema è analogo al precedente: si ha formazione di soluzioni solide di due specie con lacuna di miscibilità. La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di sodio a quello dell'idrato corrispondente, presentando un gomito assai accentuato alla temperatura di 350° e alle concentrazione di circa 75 mol. % di Na OH.

(1) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *69*, 305.
(2) Zeitschr. f. Elektroch. *12*, 337 (1906).
(3) Ber. deutsch. Ges. *36*, 2357 (1903).
(4) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *52*, 191 (1907).
(5) Zeitschr. Anorg. Ch. *72*, 162 (1911).
(6) Zeitschr. Anorg. Ch. *76*, 137 (1912).
(7) Rend. Accad. Lincei [5], *20*, I, 457 (1911).

Il punto di trasformazione dell'idrato sodico viene considerevolmente abbassato per aggiunta anche di piccole quantità di cloruro sodico e dà luogo, col limite delle soluzioni di Na Cl in Na OH, alla formazione di un arresto euttico. Questo arresto presenta un massimo di durata a 73 circa mol. % di Na OH, e si annulla rispettivamente a circa 5 e a 100 mol. % di idrato sodico.

Dalle curve di raffreddamento non fu possibile cogliere alcun punto della curva di cristallizzazione che discende dal limite delle soluzioni solide di Na Cl in Na OH. Con ogni probabilità la mancanza di questi arresti è dovuta ad uno sviluppo troppo debole di calore non apprezzabile praticamente (Vedi fig. 2 e tab. II).

TABELLA II.

Peso % NaOH	Peso % NaCl	Mol. % NaOH	Mol. % NaCl	Temperature inizio cristallizzaz.	Temperature I arresto	Temperature fine cristallizzaz.	Temper. trasformazione NaOH	Temper. arresto eutettico	Durate in secondi
00.00	100.00	00.00	100.00	806	—	—	—	—	—
5.00	95.00	7.67	92.33	790	—	722	—	—	—
10.00	90.00	13.96	86.04	770	348	—	—	145	10
20.00	80.00	26.73	73.27	720	350	—	—	150	30
30.00	70.00	38.66	61.34	675	350	—	—	160	40
40.00	60.00	49.50	50.50	580	358	—	—	150	70
50.00	50.00	59.52	40.48	505	360	335	—	160	100
60.00	40.00	68.80	31.20	418	360	320	—	150	140
70.00	30.00	77.43	22.57	360	360	318	185	160	80
80.00	20.00	85.10	14.90	345	345	315	240	160	50
90.00	10.00	92.96	07.04	330	330	312	270	155	20
100.00	00.00	100.00	00.00	310	310	—	290	—	—

Sistema Na OH-Na Br.

La temperatura di solidificazione di Na Br da me trovato (776°) è in buon accordo con quella data da molti autori, come Ruff e Plato (loc. cit.) (775°); Kurnakow Žemčužny (loc. cit.) (768°); Crae [1] (761°).

Come appare dal diagramma di solidificazione questi due sali sono completamente miscibili allo stato liquido. La curva di cristallizzazione primaria consiste di due rami, i quali dipendono rispettivamente dai punti di solidificazione di Na Br e di Na OH, e s'intersecano in un punto eutettico alla temperatura di 260° circa.

Dalle curve di raffreddamento si può dedurre con ogni sicurezza che non si ha formazione, nemmeno in rapporti assai ristretti, di soluzioni solide, giacchè si osserva in modo evidente l'arresto eutettico anche per le

[1] Ann. phys. (3), 55 (1895).

miscele più ricche di ciascuno dei due componenti. Il punto di trasformazione dell' idrato sodico si osserva solo per la miscela a 95,74 mol. % di Na OH e si mantiene costante a 290° (Vedi fig. 3 e tab. III).

Sistema Na OH-Na J.

Sul punto di fusione dell'ioduro sodico si trovano dati di diversi autori. Ruff e Plato (loc. cit.) dànno questo punto a 650°, Hüttner e Tammann (loc. cit.) a 664°, Kurnakow e Žemčužny (loc. cit.) a 660°. Dalle mie esperienze esso risulta a 665°.

I dati termici di questi due sali sono raccolti nella tabella IV e nella fig. 4.

Come appare dal diagramma di solidificazione questi due sali dànno luogo alla formazione di un composto decomponibile.

Dal punto di fusione di Na I, la curva di cristallizzazione primaria discende regolarmente fino a 65 mol. % di idrato sodico dove presenta un evidente gomito; poi ridiscende e s'interseca col ramo di curva discendente dal punto di solidificazione di Na OH in un punto eutettico a 220° e a circa 82° mol. % di idrato sodico.

Per le miscele sino a 65 mol. % di Na OH, si nota, nelle curve di raffreddamento, oltre al primo, un secondo arresto alla temperatura di 300°, il quale assume un massimo di durata a 40 mol. % di Na OH.

Questo arresto coincide con la formazione di un composto decomponibile alla fusione, al quale, con ogni probabilità spetta la formola 2 Na OH · 3 Na J.

L'arresto eutettico, si nota benissimo sulle curve di raffreddamento, anche per alcune miscele di concentrazione in ioduro sodico superiore a quelle corrispondenti al composto. Questo è un caso anormale già spiegato da Tammann [1] e già trovato da Sandonnini [2] nei due sistemi $Pb\,I_2$-$Pb\,Fl_2$ e KCl-Cu Cl. Esso è dovuto al fatto che la reazione che dà luogo al composto non accade completamente durante il tempo in cui avviene il raffreddamento.

Il punto di trasformazione di Na OH si presenta per la miscela a 3 mol. % di Na J, praticamente alla stessa temperatura che per l'idrato sodico puro.

Questo e il netto arresto eutettico anche per le miscele le più ricche dei due componenti, fanno supporre l'assenza di cristalli misti, o la formazione di essi in limiti assai ristretti.

Concludendo l'idrato di sodio dà:

col finoruro e col cloruro soluzioni solide di due specie con lacuna di miscibilità;

col bromuro formazione di un semplice eutettico;

coll'ioduro formazione di un composto decomponibile alla fusione della probabile formola 2 Na OH · 3 Na J.

(1) Zeitschr f. Anorg. Chem. *45* (1905), 24.

(2) Rend. Accad. Lincei [5], 20, I, 172 (1911); [5], 20, I, 457 (1011).

Dal comportamento termico di queste coppie di sali sodici e dai sali potassici già descritti in una Nota precedente, apparisce chiaramente, che se si eccettuano i fluoruri i quali, avvicinandosi nel comportamento agli idrati corrispondenti, si staccano dagli altri alogenuri, la solubilità allo stato solido, va gradatamente diminuendo passando dai cloruri, ai bromuri ed agli ioduri, ossia col diminuire dell'elettroaffinità dell'anione.

Il formarsi poi per i sali di sodio di un semplice entettico per il sistema Na OH-Na Br, e di un composto per il sistema Na OH-Na J, a differenza dei corrispondenti sali potassici, i quali dànno luogo per il sistema KOH-KBr, a formazione di soluzioni solide con lacuna di miscibilità, e per il sistema KOH-KJ a un semplice entettico, è da attribuirsi, con ogni verosimiglianza, ella minore elettroaffinità del Na^+ rispetto a quella del K^+.

TABELLA III.

Peso % NaOH	Peso % NaBr	Mol. % NaOH	Mol. % NaBr	Temperature inizio cristallizzazione	Temperature arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione NaOH
00.00	100.00	0.00	100.00	765	—	—	—
2.50	97.50	6 19	93.81	750	260	20	—
10.00	90.50	22.32	77.68	675	260	40	—
20.00	80.00	40.00	60.00	575	260	70	—
30.00	70.00	52.44	47.56	475	260	90	—
40.00	60.00	63.29	36.71	395	262	110	—
50.00	50 00	71.84	28.16	320	260	135	—
60.00	40.00	79.36	20.64	260	260	150	—
70.00	30.00	85.78	14.22	275	260	120	—
80.00	20 00	90.91	9.09	290	255	70	—
90.00	10.00	95.74	4 26	302	250	20	290
100.00	0 00	100.00	00.00	310	—	—	290

TABELLA IV.

Peso % NaHO	Peso % NaJ	Mol. % NaOH	Mol. % NaJ	Temperature inizio cristallizzaz.	Temperature I arresto	Durate in secondi	Temper. arresto eutettico	Durate in secondi	Temperature trasformazione NaOH
0.00	100.00	0.00	00.00	665	—	—	—	—	—
5.00	95.00	16.34	83.66	615	290	20	—	—	—
10.00	90.00	29.41	70.59	560	290	40	220	20	—
12.00	85.00	33.77	66.23	540	295	50	220	30	—
15 00	88.00	40.10	59.90	505	295	70	220	40	—
20.00	80.00	48.54	51.46	430	300	40	220	70	—
30.00	70.00	61.98	38.02	320	300	20			
35.00	65.00	67.05	32.95	290	—	—	225	100	
40.00	60.00	71.43	28.57	285	—	—	225	120	
45.00	55.00	[illegible] 75	24.25	260	—	—	225	140	
50.00	50.00	79.1	20 9	235	—	—	225	150	
60.00	40.00	84.74	15.26	245	—	—	225	120	
70.00	30.00	89.74	10.26	270	—	—	220	90	
80.00	20.00	93.89	6.11	290	—	—	215	40	
90.00	10.00	96.98	3.02	305	—	—	210	20	285
100.00	00.00	00.00	00.00	310	—	—	—	—	290

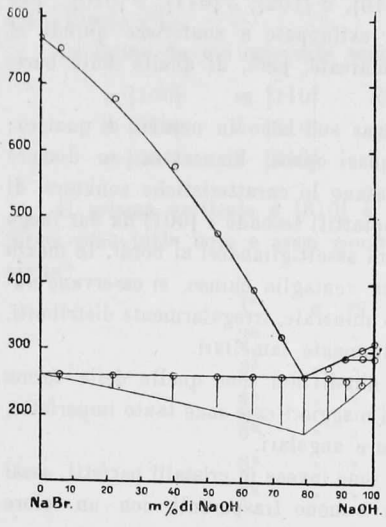

Fig. 3.

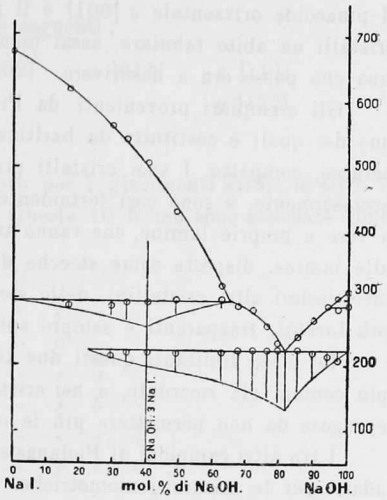

Fig. 4.

Mineralogia. — *Contributo alla mineralogia sarda. Sopra alcuni interessanti cristalli di baritina.* Nota di E. Grill, presentata dal Corrisp. Federico Millosevich.

I campioni di baritina sarda da me studiati provengono da due località: dal Piolanas Sud (Iglesias) e dalla miniera Piccalinus (Guspini) già ricordata per il quarzo studiato in una precedente Nota.

Di quest'ultima località ebbi un solo esemplare, ma assai interessante, perchè costituito da cristalli con facce e spigoli arrotondati. Tali cristalli, assai grandi, translucidi, incolori, sono disposti subparallelamente fra loro (senza però dar luogo al fenomeno della « haüfung ») sopra una matrice di quarzo e di pirite.

Nelle parti arrotondate essi hanno assunto una lucentezza speciale, tendente alla lucentezza grassa, che contrasta con quella vitrea-adamantina delle facce o porzioni di facce rimaste intatte.

La perfetta specularità di talune facce, nonchè la striatura abbastanza regolare delle zone arcuate, induce a credere che la causa della curvatura non sia dovuta a corrosione chimica o meccanica, ma sia piuttosto congenita.

Nonostante la poca perfezione dei cristalli, è ancora possibile riconoscere le forme, le quali sono fra le più comuni della baritina e vi costi-