

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi: sui cosiddetti sottocloruri e sottobromuri di bismuto* ⁽¹⁾.

Nota II di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata del Socio R. NASINI.

Dopo aver riferito, in una prima Nota, sul sistema bismuto-iodio ⁽²⁾, riprendiamo lo studio delle combinazioni del bismuto con il bromo e con il cloro, nonostante che sull'argomento si trovi in letteratura un ponderoso lavoro tedesco di B. G. Eggink ⁽³⁾, perchè le conclusioni dell'autore non si accordano, secondo il nostro modo di vedere, con il comportamento chimico complessivo del bismuto ⁽⁴⁾. I dati sperimentali riguardanti i due sistemi considerati, non solo dimostrano erronee le conclusioni dell'Eggink, ma conducono, ove si interpretino convenientemente, ad un caso assai interessante dal punto di vista teorico e da quello pratico. Se si approfondisce infatti l'esame obbiettivo e si coordinano le varie osservazioni, senza perdere di vista il carattere chimico dell'elemento considerato, si giunge a dimostrare che i nuovi sistemi rappresentano un bellissimo caso di equilibrio fra due liquidi parzialmente miscibili e una fase solida formata, entro limiti abbastanza estesi di concentrazione, da cristalli misti i quali hanno un punto di fusione più alto di quelli dei componenti: ora, equilibri di questo tipo non sono, per quanto a noi consti, ancora ben noti. Oltre a ciò, una maggiore conoscenza di queste relazioni, se da un lato ci fornisce il materiale sperimentale per discutere in seguito alcune nostre considerazioni sui concetti di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa, novembre 1915.

⁽²⁾ R. Acc. Lincei, 21 [5] II 695 (1912).

⁽³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 64, 449 (1908).

⁽⁴⁾ A questa ricerca, che è una seconda documentazione delle idee esposte nella mia Nota *Nuove ricerche sulle combinazioni inferiori di alcuni elementi* {Rend. R. Acc. Lincei, 24 [5] II, 143 (1915)}, farò seguirne altre su argomenti ben diversi. Da esse appare ancora una volta quali interessanti deduzioni si possono trarre da certi lavori, in apparenza assai pregevoli, ove si segua il metodo di indagine senza trascurare i caratteri chimici della sostanza sulla quale si sperimenta. In questo studio sulle combinazioni sub-alogenate del bismuto ebbi un ottimo collaboratore nel dott. Becarelli. Data l'indole del lavoro, ciascuno di noi portò il suo contributo personale nella esecuzione delle esperienze. Il dott. Becarelli eseguì prima l'analisi termica sui vari miscugli, e poi l'analisi chimica dei vari strati, allo scopo di precisare i punti delle divergenze sperimentali; ciascuno di noi eseguì allora per proprio conto, a reciproco controllo, le definitive determinazioni, per cui le conclusioni alle quali siamo giunti scaturiscono dall'esame di dati varie volte controllati e ampiamente discussi.

L. MARINO.

individuo chimico e di combinazione berthollide, recentemente introdotti da Kurnakow (1) in base a misure quantitative dei diagrammi chimici « composizione-proprietà », dall'altro permette di collegare i nostri risultati con le ricerche chimico-fisiche di Cohen (2) e collaboratori sull'antimonio esplosivo e con quelle chimiche di Schenck (3) sulle soluzioni solide di fosforo in tribromuro di fosforo, ricerche le quali tendono a stabilire nuove relazioni fra lo stato allotropico e la formazione di soluzioni solide.

Quanto all'interesse pratico, esso deriva non solo dall'aver noi mostrato che sono per ora da radiarsi dalla letteratura quelle combinazioni del bismuto con il bromo e con il cloro nelle quali esso figurerebbe come elemento monovalente o bivalente, ma anche dall'aver messo meglio in evidenza che, quando si vogliono conoscere tutte le variazioni di stato che si succedono in una massa, con carattere non del tutto metallico, sottoposta a graduale cambiamento di temperatura, non sempre basta il solo metodo termico, per quanto scrupolosamente eseguito, a trarre le opportune conclusioni. Spesso la quantità di calore che nella massa considerata entra in giuoco col passaggio dalla fase liquida alla fase solida, o viceversa, è così piccola che ad un'indagine superficiale potrebbe sfuggire, specie allorquando la massa stessa è poco conduttrice: cosicchè, ove non si ricorresse ad altri criteri e dispositivi analitici, si finirebbe col concludere erroneamente.

Se si osservano infatti le curve di raffreddamento dei vari miscugli di bismuto con tribromuro di bismuto, anche sperimentando con duecento grammi di prodotto, non si riesce a mettere bene in rilievo alcun principio di cristallizzazione; e solo in vicinanza della temperatura di fusione del bismuto notasi un effetto termico. Per quanto si segua accuratamente e lentamente il raffreddamento, il cambio di direzione nella curva manca fino alla temperatura di circa 260°, mentre la sostanza solida, probabilmente cristalli misti, si è già cominciata a formare a 305°.

Ove non venisse svelata per altra via questa presenza della fase solida che fa equilibrio a due fasi liquide ancora esistenti a quella temperatura, l'analisi termica condurrebbe ad erronee conclusioni. E ad errati giudizi porterebbe in tal caso anche l'analisi microscopica, perchè la mancanza di effetto termico al disopra di 270° farebbe pensare che le diverse sostanze, osservate al microscopio a temperatura ordinaria, si fossero originate al disotto di 270°.

E più giustificato appare il nostro rilievo quando facciamo notare che la massa del solido, non svelato dal metodo termico nelle suaccennate con-

(1) Z. f. anorg. Chemie 88 (1914) pag. 109.

(2) Zeitschr. fur phys. Chem., 47 (1904) pag. 1. — Ibid., 50 (1904), pag. 291. — Ibid., 52 (1905), pag. 129.

(3) Berl. Ber. 36, I, 979.

dizioni, può raggiungere il rapporto del 35 % del miscuglio: quantità, come si vede, che non è punto trascurabile e che mostra esser le difficoltà provenienti dal minimo sviluppo di calore che entra in ginoco. Non è dunque fuor di luogo insistere nel richiamare l'attenzione di coloro, i quali si servono del metodo termico per lo studio analitico degli equilibri in miscele fuse, sulla necessità di bene accertarsi anche per altra via (specie quando fra i componenti del sistema vi sono combinazioni non metalliche) se esistono o no soluzioni solide o cristalli misti i quali si originano con piccolissimo sviluppo di calore.

La loro presenza, anche se elevato è il rapporto, non può essere allora svelata col metodo termico se non da apparecchi molto sensibili o da grandi quantità di sostanza ovvero da una velocità di raffreddamento estremamente lenta. L'ultimo caso però, come sappiamo, non è certo quello più adatto, perchè, pur ammesso che essa sia sufficiente per avvertire il principio di cristallizzazione, potrebbe dar luogo a false interpretazioni quando si segue l'ulteriore sviluppo della curva di equilibrio.

Ma prima di discutere i risultati delle nostre esperienze, è bene d'accennare a qual punto riprendiamo lo studio dell'argomento, riportando quelle conclusioni che a noi più interessano, e rimandando, per la completa bibliografia, al trattato del Gmelin Kraut ⁽¹⁾ nonchè al lavoro di G. B. Eggink ⁽²⁾ *Combinazioni del bismuto col bromo*. Dei composti che il bismuto fa col bromo, quello più conosciuto è il tribromuro. Esso, comunque preparato, secondo alcuni potrebbe dar luogo, per riduzione, alla formazione di BiBr_2 ; ma, secondo Eggink, questo composto non sarebbe BiBr_2 , bensì BiBr . Il bibromuro, BiBr_2 , fu ottenuto da Weber ⁽³⁾ fondendo una mescolanza di BiBr_3 e Bi in un rapporto tale da fare BiBr_2 . I cristalli aghiformi separati dal liquido rosso-bruno, dopo raffreddamento, separano, per azione dell'acido cloridrico, bismuto metallico. Analogamente si scomporrebbero dando bismuto e tribromuro quando si scaldassero a temperatura più alta.

Questo comportamento deporrebbe, secondo l'autore, per l'esistenza del BiBr_2 . Però, se si tenta di ottenere lo stesso prodotto da bismuto metallico e tribromuro, allora esso non corrisponde al BiBr_2 ma contiene circa il 6,5 % di bismuto in più; scioglierebbe del bismuto dando origine ad una nuova sostanza la quale sarebbe da considerarsi come un sesquibromuro di bismuto, Bi_2Br_3 (l'analisi darebbe una differenza, fra bismuto calcolato e trovato, di 0,5 %).

⁽¹⁾ Gmelin Kraut, vol. III. 2. pag. 987, 996.

⁽²⁾ Z. f. physik. Chemie 64, 449 (1908).

⁽³⁾ Pogg. Ann. 107, 600.

Secondo Muir (1), il BiBr_3 non si può avere puro, perchè è molto difficile liberarlo dal tribromuro. Difatti i prodotti analizzati conterrebbero sempre più bromo (0,87 %) di quello che corrisponde alla composizione del BiBr_3 . Per riscaldamento si decomporrebbe anch'esso in BiBr_2 e Bi , ma per una temperatura che è inferiore a quella del BiCl_2 . L'autore deduce anche, che un composto inferiore si forma, dal comportamento del tribromuro riscaldato in una corrente di idrogeno secco. Con l'innalzarsi della temperatura, il tribromuro prima fonde in un liquido rosso; poi, in parte distilla, in parte si riduce a bismuto metallico.

Il prodotto più basso non si potrebbe quindi isolare, perchè la decomposizione in tribromuro e bismuto avviene per temperatura relativamente bassa.

B. G. Eggink, dalle curve di fusione dei vari miscugli di tribromuro e bismuto e dalle misure della solubilità, conclude per l'esistenza di una nuova combinazione BiBr la quale fonde per 287° in due strati liquidi.

Combinazioni del bismuto col cloro. — Per quel che riguarda i prodotti clorurati ammessi finora, è da ricordare che vari sono gli autori che tentarono di ridurre il tricloruro di bismuto che è il composto più facilmente preparabile.

Heintz (2) per primo cercò, ma senza successo, di preparare un composto contenente meno cloro, scaldando in corrente di idrogeno il tricloruro.

Schneider (3), dopo aver confermato l'insuccesso del metodo di Heintz, ricorse alla decomposizione del sale doppio $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{BiCl}_3$, scaldato a 300° in corrente di idrogeno. Eliminato l'acido cloridrico e compiuta la distillazione del cloruro ammonico, egli otteneva un liquido oleoso rosso, il quale per raffreddamento solidificava in una massa cristallina corrispondente ad un nuovo sale doppio. Quanto più prolungato era il riscaldamento, tanto più la composizione si avvicinava a quella data dalla formula $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{BiCl}_2$. Il prodotto, deliquescente, per azione degli acidi diluiti metteva in libertà bismuto metallico e quindi, secondo Schneider, deriverebbe dal bicloruro, mentre, secondo Eggink, starebbe ad indicare soltanto che si forma un cloruro più basso del tricloruro. Vedremo che nessuna delle due interpretazioni corrisponde alla realtà. Schneider prepara anche il bicloruro scaldando in tubo chiuso per 4 ore fra 230° - 250° una mescolanza di bismuto finamente polverizzato e calomelano. Secondo lui, dovrebbe compiersi la reazione $2\text{HgCl} + \text{Bi} = \text{BiCl}_2 + 2\text{Hg}$; vedremo invece che la reazione procede secondo l'equazione $3\text{HgCl} + \text{Bi} = \text{BiCl}_3 + 3\text{Hg}$.

Dal liquido nero che galleggia sulla mescolanza di mercurio e di bismuto in eccesso, cristallizza un prodotto di composizione non costante perchè i

(1) Journ. Chem. Soc. 29, 144.

(2) Pogg. Ann. 63, 59.

(3) Pogg. Ann. 96, 130.

dati analitici oscillano molto nelle diverse preparazioni, secondo l'autore, a causa di un po' di mercurio e di bismuto che rimane come impurezza. La sostanza nera ottenuta si scompone, con gli acidi minerali, in tricloruro che passa in soluzione, ed in bismuto che si separa come polvere nera. Per azione della potassa concentrata si origina prima ossidulo nero; poi, per addizione di ossigeno, ossido giallo.

Scaldato all'aria, lascia, già a 300°, sublimare il tricloruro, mentre si libera bismuto metallico. Ad un simile risultato giunse Weber ⁽¹⁾ fondendo in un tubo chiuso un miscuglio di tricloruro di bismuto e di bismuto metallico in un rapporto tale da avere un po' di eccesso di bismuto rispetto a quello richiesto per la formola BiCl_2 . Dopo alcuni giorni di riscaldamento, lasciò raffreddare e trovò che la massa constava di due strati, dei quali il superiore, identico a la sostanza di Schneider, differiva, nel contenuto del bismuto, solo di 0,7% dal valore teorico calcolato per BiCl_2 .

Mentre Heintz e Schneider ritengono che, scaldando il tricloruro in corrente d'idrogeno secco, non si formi del BiCl_2 , Muir ⁽²⁾ sostiene che si origina una sostanza nera la cui composizione corrisponde a quella del bicloruro e che per riscaldamento si scinde in un sublimato bianco cristallino, BiCl_3 , ed in un residuo nero di bismuto metallico.

Un cloruro nero, che corrisponde per composizione al BiCl_2 , l'ha preparato anche Déhérain ⁽³⁾, per il quale prodotto ammetterebbe anzi una formula doppia, Bi_2Cl_4 , allo scopo di poter giustificare la trivalenza del bismuto. Egli credeva di poter anche ammettere l'esistenza di un altro composto, Bi_3Cl_8 ; ma dalle ricerche di Eggink risultò che questo non esiste.

Più recentemente Eggink ⁽⁴⁾ fece sull'argomento uno studio abbastanza completo. Egli espose una completa e pregevole trattazione dei casi graficamente possibili di coesistenza di fasi solide e liquide per un sistema di due componenti, ove si presentano due fasi liquide, basandosi sul metodo grafico da Ry van Alkemade dedotto per stabilire l'equilibrio fra le soluzioni saline e le coesistenti fasi solide, e da Bakhuis Roozeboom ⁽⁵⁾ applicato per i cristalli di miscela; e, determinando le curve di fusione dei sistemi $\text{BiCl}_3\text{—Bi}$ e $\text{BiBr}_3\text{—Bi}$, mostrò che, invece delle combinazioni BiCl_2 e BiBr_2 , esistono le combinazioni BiCl e BiBr . Dalla sua ricerca risulterebbe, anzi, che non esiste neppure il composto Bi_3Cl_8 , mentre potrebbe formarsi una combinazione endotermica BiCl_4 . Ora le esperienze finora da noi eseguite non solo hanno confermato i nostri dubbî sull'attendi-

(1) Pogg. Ann. 107, 597.

(2) Journ. Chem. Soc. 29, 144.

(3) Bull. Soc. Chim. 1862, pag. 217. — Dammer, II, pag. 262.

(4) Zeitschr. f. phys. Ch. 64, pag. 452 (1908).

(5) Z. f. phys. Chem. 11, 289 — Ibid. 30, 385.

bilità delle conclusioni di Eggiuk, ma hanno mostrato che esse vanno ben altrimenti interpretate.

Fondendo infatti entro i soliti nostri tubi (¹) delle miscele di bismuto con quantità di tricloruro e rispettivamente tribromuro variabili dal 5 all'85 % si ottengono al disopra di 320° due strati liquidi: uno superiore nero, l'altro bianco lucente di aspetto metallico.

Coll'abbassarsi della temperatura si origina:

1°. Da uno dei due strati che formano la massa fusa un prodotto cristallino che non ha punto di fusione costante (per il composto bromurato fonde infatti completamente nell'intervallo 270°-305°, per quello clorurato fra 270° e 320°)

Questo per la temperatura di circa 240° si trasforma in altri due prodotti, di cui l'uno fonde intorno ai 260° e l'altro cristallino fonde per il miscuglio di bromo e bismuto fra 270° e 305° e per quello di cloro e bismuto fra 270° e 320°.

2°. Dall'altro strato invece una massa che per il bromo fonde a 200° circa e per il cloro a circa 180° ed è formata dall'eutettico Bi—BiBr₃ e Bi—BiCl₃ rispettivamente.

La massa cristallina proveniente dalla trasformazione è poco igroscopica ed il rapporto fra bismuto e bromo e fra bismuto e cloro varia non solo col variare della concentrazione del tribromuro e del tricloruro ma anche col variare degli strati della massa solidificata come possono mostrare i seguenti dati ottenuti su cristalli separati dalle diverse miscele fuse per le temperature su indicate.

La sostanza pesata fu posta in un palloncino tarato e trattata con tanto nitrato d'argento titolato e tanto acido nitrico quanto basta per sciogliere il bismuto che si libera. L'eccesso di nitrato d'argento fu dosato nel modo solito col solfocianuro ammonico.

gr. 0,3918 di sostanza cristallina separata da un miscuglio al 45 % di BiBr₃ consumarono cc. 10,0 di AgNO₃ ^N/₁₀ = 26,62 % di Br.

gr. 0,5864 di un secondo strato della stessa sostanza consumarono cc. 18,3 di AgNO₃ ^N/₁₀ = 25,65 % di Br.

Per sostanza cristallina separata da un miscuglio al 25 % di BiBr₃ si ebbe:

gr. 0,2981 di sostanza cristallina consumarono cc. 9,2 di AgNO₃ ^N/₁₀ = 24,69 % Br.

gr. 0,4496 di un altro strato consumarono cc. 13,5 di AgNO₃ ^N/₁₀ = 24,96 % di Br.

(¹) R. Acc. Lincei, 21 [5], II, 647 (1912).

e per sostanza cristallina separata da un miscuglio al 55 % di BiBr_3 si trovò che:

gr. 0,3867 consumarono cc. 11,1 di $\text{AgNO}_3 \text{ } \frac{N}{10} = 23,6 \%$ di Br.

Analoghi risultati si ottengono per la sostanza cristallina clorurata.

Secondo il nostro modo di vedere questa sostanza separata che non fonde per una determinata temperatura e che scaldata nelle identiche condizioni nelle quali si è generata riforma di nuovo i due strati, dai quali prende origine nuova sostanza che fonde sopra i 270° , non può ritenersi come un vero e proprio composto ma deve riguardarsi come una serie di cristalli misti, i quali si formano con piccolissimo sviluppo di calore. I punti di fusione di questa serie di cristalli sono tutti più alti di quello dei componenti, ma ancora non abbiamo potuto stabilire con esattezza i limiti del campo di esistenza e sopra tutto se v'è un massimo nella curva di equilibrio perchè la sublimazione del tribromuro e rispettivamente tricloruro concorre a complicare il risultato sperimentale.

Confermeremo in altre Note quanto qui fu da noi succintamente ricordato.