

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni sub-alogenate di alcuni elementi. VI: Sul cosiddetto sottocloruro di bismuto* ⁽¹⁾. Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Prima di esporre le considerazioni in base alle quali è possibile spiegare la natura dei cristalli che si originano nelle fusioni dei miscugli di bismuto con tricloruro di bismuto ⁽²⁾, discutiamo altri fatti sperimentali.

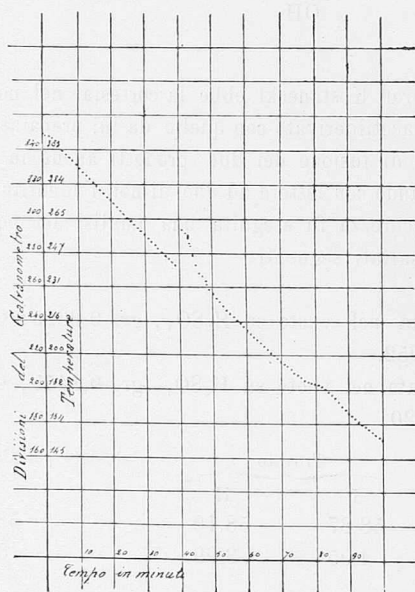


FIG. 1.

Per quanto riguarda il contributo sperimentale portato da ciascuno di noi nell'esecuzione del presente lavoro. vedere la nostra Nota II in questi Rendiconti, vol. 24, pag. 265 e soprattutto vediamo che cosa si osserva quando si fondono i cristalli purificati. Analogamente a quanto abbiamo visto per il bismuto-bromo, anche qui la massa cristallina fonde ad una temperatura superiore a quella dei componenti, dividendosi in due strati, nella solidificazione dei quali si osservano tutti quanti i fenomeni ricordati. Questo si può vedere dalla curva (fig. 1) eseguita su 100 gr. di sostanza cristallina

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

⁽²⁾ Rend. della R. Acc. dei Lincei, 25, pag. 270 (1916).

separata da un miscuglio fuso al 46 % di BiCl_3 e purificata su rete di nichel nel modo già descritto. Si osserva in essa, appena accennato, il principio di cristallizzazione a 310° ; è ben visibile però l'effetto termico della trasformazione fra 240° - 260° ed il secondo arresto eutettico a 185° . I nuovi cristalli che si originano da questa fusione hanno un contenuto in cloro che, a differenza di quello da cui siamo partiti, ammonta a 18,35 %.

Come si vede, usando 100 gr. di sostanza cristallina è possibile mettere in questo caso abbastanza bene in evidenza il principio di cristallizza-

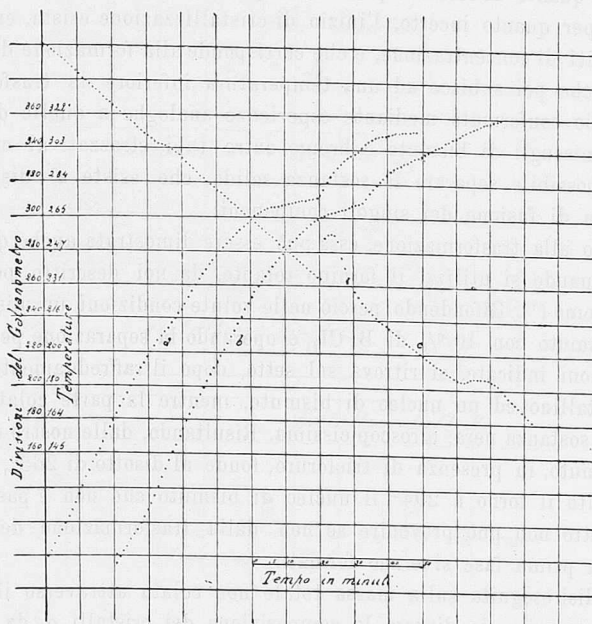


FIG. 2.

zione, per cui appare probabile che, ove si impieghi una maggiore quantità di miscuglio, si possa riuscire a precisarlo anche sulle primitive curve. Difatti, impiegando 100 gr. di miscuglio per una concentrazione al 50 % di BiCl_3 , si ottiene la curva *c* della (fig. 2), nella quale il principio di cristallizzazione è assai netto. Questo però non si verifica per tutte le concentrazioni; e neppure per una stessa concentrazione riesce poi sempre manifesto, ogni qual volta si ripeta l'esperienza. Questo fa vedere che la quantità di calore che entra in giuoco deve essere assai piccola: e bastano quindi casuali disturbi, derivanti dalla proprietà conduttrice della massa fusa o del dispositivo, per impedire di verificare con sufficiente costanza il cambio di direzione della curva. Agli stessi risultati si giunge per mezzo delle curve

di riscaldamento: *a* e *b* rappresentano due curve di riscaldamento eseguite con 50 gr. di miscuglio delle rispettive concentrazioni del 30 % e del 60 % di BiCl_3 ; mentre in *a* l'inizio di cristallizzazione è visibilissimo, in *b* esso è ancora accennato mentre in altre curve della stessa concentrazione di *b* esso non si vede.

L'esistenza dell'inizio di cristallizzazione risulta dunque assai incerto, comunque si operi sui singoli miscugli, quando si osservano le varie curve di raffreddamento. Queste mostrano però in modo certo la trasformazione, che, giusta quanto abbiamo esposto, corrisponde all'effetto termico osservato. Che però, per quanto incerto, l'inizio di cristallizzazione esista, entro determinati limiti di concentrazione, e che corrisponde alla formazione della massa cristallina che poi subisce ad una temperatura inferiore la trasformazione, viene meglio confermato mediante esperienze analoghe a quelle da noi eseguite pei miscugli di bismuto e bromo entro tubi strozzati al centro, con i quali è possibile separare la sostanza solida, che esiste al disopra della temperatura di fusione dei singoli componenti.

Quanto alla trasformazione, essa può essere dimostrata anche qui per via analitica quando si utilizzi il fornino rotante, da noi descritto pel sistema bismuto-bromo (1). Rifondendo perciò nelle volute condizioni un miscuglio già fuso di bismuto con 40 % di BiCl_3 , e operando la separazione per 294° con le precauzioni indicate, si ritrova sul setto, dopo il raffreddamento, un reticolato cristallino ed un nucleo di bismuto, mentre la parte colata è costituita dalla sostanza nera, igroscopicissima. Risultando, dalle nostre esperienze, che il bismuto, in presenza di tricloruro, fonde al disotto di 265° , ed avendo noi capovolto il forno a 294° , il nucleo di bismuto che non è passato attraverso il setto non può provenire se non dalla trasformazione dei cristalli che in una prima fase si erano formati.

L'analisi eseguita sulla massa totale non colata attraverso il setto per 294° mostra come sia diversa la composizione dei cristalli α da quelli da noi chiamati β e che sono quelli che, dopo la trasformazione, permangono alla temperatura ordinaria. Difatti gr. 48,86 di miscuglio al 40 % di BiCl_3 dettero, di sostanza non colata a 294° , gr. 26,23. Questi consumarono di AgNO_3 (1 cc. = gr. 0,232 di Ag = gr. 0,0763 di Cl), cc. 11,1 a cui corrispondono gr. 3,23 % di Cl. L'interpretazione del diagramma (fig. 3) non può dunque essere che la seguente:

Piccole quantità di BiCl_3 abbassano di alcuni gradi il punto di fusione del bismuto. Lungo la retta AB si separa del bismuto puro. Per quantità di BiCl_3 comprese fra il 5 e l'85 % circa e per una temperatura sufficientemente elevata, superiore a 315° , circa, si hanno due fasi liquide L_1 ed L_2 . Col raffreddamento verso i 315° dalla fase liquida L_1 si originano i

(1) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 25, pag. 175 (1916).

cristalli α . Questi, intorno a 240° , si scompongono (linea tratteggiata RS) e danno luogo ai cristalli β e al miscuglio eutettico Bi-BiCl₃ facendo risalire la temperatura fino al punto di fusione di questo, cioè verso i 260° (linea BC del diagramma). Continuando il raffreddamento, verso i 190° solidifica la fase liquida L₂ costituendo l'eutettico BiCl₃-Bi (linea DE). Per quantità di BiCl₃ maggiori all'85 %, e per temperature superiori a 225° , si ha una sola fase liquida. Coll'abbassarsi della temperatura, lungo la linea

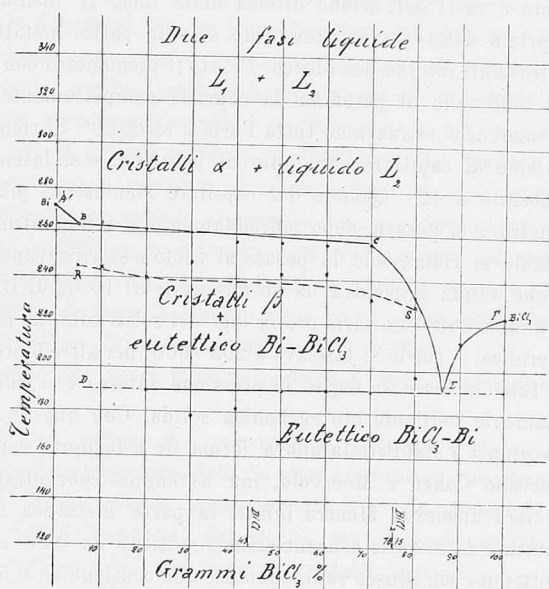


FIG. 3.

FE cristallizza del BiCl₃ puro, e a 190° circa solidifica l'eutettico BiCl₃-Bi. Come si vede da questo diagramma l'andamento generale è identico a quello del sistema bismuto-bromo; manca, però in questo caso la trasformazione intermedia della massa cristallina e l'altra al disotto del 2° eutettico.

Prima di esporre le conclusioni a cui si giunge in base a questi dati da noi raccolti e discussi, dobbiamo ancora riferire su alcune esperienze eseguite sulla soluzione solida di BiCl₃ in Bi. Ci è sembrato interessante fare in proposito qualche esperienza, sia per la rapidità con la quale detta soluzione solida perde la lucentezza metallica sotto l'azione della luce, sia per le variazioni riscontrate da vari sperimentatori nelle proprietà del bismuto quando esso contiene piccole impurezze, sia anche perchè recente-

mente C. Cohen e A. S. Th. Moesveld ⁽¹⁾ misero in evidenza una nuova modificazione allotropica del bismuto metallico. Le determinazioni del peso specifico condurrebbero ad un valore che è sempre più alto di quello calcolato con la regola dei miscugli per il rapporto BiCl₃ considerato. Per queste determinazioni ci serviva un picnometro da 100 cc., e come liquido adopravamo l'olio di paraffina puro scaldato nel vuoto a circa 150° con bismuto finemente polverizzato. Si impiegavano ciascuna volta, circa 40 gr. di sostanza mantenuta ben secca per la temperatura della stanza in un essiccatore col vuoto e fuori dell'azione diretta della luce. Il bismuto si polverizzava poco prima della pesata prendendo solo la parte metallica più lucente che si trova all'interno del blocco. Pesato il picnometro con la sostanza, aggiungevamo tanto olio di paraffina da coprirlo completamente, e poi con una pompa a mercurio estraevamo tutta l'aria a circa 80°. Si riempiva quindi il picnometro sino al capillare con l'olio di paraffina, e si lasciava per 3 o 4 ore in termostato a 42°. Quando dal capillare non usciva più olio, si puliva il picnometro, e si pesava, dopo raffreddamento, a temperatura ordinaria. Col solito calcolo si riducevano le pesate al vuoto e si riferivano all'acqua a 4°. La soluzione solida proveniva da un miscuglio al 10 % di BiCl₃. Questo riscaldavamo a circa 380° per varie ore in uno dei soliti tubi da noi adoperati per l'analisi termica, e poi lo si lasciava a 295°-300° per altre 5 ore. Scaldando la punta del tubo laterale, si toglie la pressione interna e si immerge allora il tubo rapidamente nell'anidride carbonica solida. Con questo metodo, non solo saremmo giunti a stabilire la nuova forma di β -bismuto conformemente a quanto osservano Cohen e Moesveld, ma avremmo concentrato anche la quantità del cloro disciolto. Mentre infatti la parte metallica del bismuto, deposto lentamente dalle varie concentrazioni, contiene da 0,33 a 0,35 % di cloro, quello ottenuto con brusco raffreddamento ne contiene da 0,54 a 0,57 % determinato nel solito modo.

Si ebbe così:

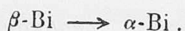
$d_4^{42^\circ}$ dell'olio di paraffina	= 0,8613
» del bismuto (polverizzato).	= 9,7477
» della soluz. solida di BiCl ₃ in Bi	= 9,6210

Il volume specifico è dunque maggiore di quello del bismuto, ma è minore di quello che si calcola per la quantità disciolta di tricloruro con la regola dei miscugli; la qual cosa mostra che il tricloruro non è meccanicamente mescolato. Se però permanga la modificazione del β -bismuto trovata da Cohen e Moesveld ⁽²⁾ nonostante che la cristallizzazione si presenti assai diversa nell'aspetto da quella del bismuto ordinario, non possiamo ancora

⁽¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem., 85 (1913) pag. 419.

⁽²⁾ loc. cit.

affermarlo perchè, in analogia con quanto avviene per il β -bismuto lasciato in presenza di una soluzione di cloruro di potassio, anche qui la presenza del tricloruro di bismuto potrebbe accelerare la trasformazione



Abbiamo anche tentato di assicurarci se la nostra soluzione solida mantiene, per la temperatura di fusione del bismuto, le differenze già rilevate, tanto più che per il bismuto liquido, com'è noto, la densità risulta maggiore di quella misurata allo stato solido. Tanto usando il metodo del dott. Day ⁽¹⁾ adoperato per la determinazione del peso specifico dei minerali ad alta temperatura, quanto servendoci del noto metodo di Westphal, non abbiamo potuto rendere così rapida la misura da eliminare tutte le cause di errore che contemporaneamente si presentano e per la grande densità del bismuto e per la piccola quantità di tricloruro che tende a sublimare. Il blocco di platino galleggiante, per quanto fosse da noi rivestito con una pellicola estremamente sottile di *platin-glas*, riusciva sempre ancora poco pesante per equilibrare la bilancia tanto rapidamente da evitare perdite in tricloruro di bismuto. I valori tornerebbero infatti assai vicini a quelli trovati per il bismuto liquido. Noi troviamo 10,09, mentre Roberts e Wrigtson ⁽²⁾ trovarono 10,039 e Vicentini e Omodei ⁽¹⁾ 10,004.

Da quello che finora fu da noi esposto è lecito dunque concludere quanto appresso;

1°) nella fusione dei miscugli di bismuto e tricloruro di bismuto non si forma alcun composto definito sotto-clorurato (contrariamente a quanto avevano affermato antichi sperimentatori e più recentemente Eggink, il quale ammise la formazione del BiCl), ma si forma invece, per un intervallo di concentrazione, una serie di cristalli misti (α);

2°) questi subiscono una trasformazione in una forma da noi detta β , trasformazione che è accompagnata da un notevole sviluppo di calore;

3°) il punto di fusione di questi cristalli β è sempre superiore ai punti di fusione dei due componenti bismuto e tricloruro di bismuto;

4°) dai cristalli β , dopo la completa fusione, si riottengono nel raffreddamento cristalli α di altra composizione, in presenza di due strati liquidi che riproducono i medesimi fenomeni.

⁽¹⁾ Day e Soman, Journ. of ind. and chem., 4 IV 7 (1912). Vedi anche D. F. M. Jaeger, *Anleitung zur Ausführung exakter phys-chem. Messungen bei höheren Temperaturen* [Wolters-Groningen (1913) pag. 125].

⁽²⁾ Phil. Mag. [5] 13, 360; Pogg. Beibl. 5 (1881), 817.