

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica. — *I composti del fluoruro e del cloruro con il fosfato di piombo* (1). Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una ricerca termica da me compiuta alcuni anni fa (2) sul sistema fluoruro-fosfato di piombo, veniva stabilita la formazione di un composto (3 fosfato + 1 fluoruro) del tipo della piromorfite caratterizzato da un massimo nella temperatura di solidificazione delle miscele.

I dati termici delle esperienze avevano condotto ad ammettere una trasformazione sia per il fosfato, che per il composto; inoltre si aveva concluso per una larga miscibilità allo stato solido tra composto, fosfato e fluoruro nelle modificazioni stabili ad alta temperatura; la miscibilità diventava assai limitata tra composto, fosfato e fluoruro nelle modificazioni stabili a bassa temperatura.

Il fluoruro adoperato solidificava a 820°, il fosfato a 1006°, il composto a 1046°. Le temperature di trasformazione erano risultate a 782° per il fosfato, al 696° per il composto.

Ulteriori ricerche hanno mostrato che questi risultati, basati esclusivamente sui dati termici, non corrispondono ai fenomeni caratteristici del sistema fluoruro-fosfato di piombo. La causa di questa diversità va ricercata nella natura del fosfato di piombo allora adoperato. Esso proveniva dalla ditta Kahlbaum. Ho già fatto vedere in altra Nota (3) che tale fosfato, quantunque all'analisi risultasse come ortofosfato sufficientemente puro, conteneva in realtà un lieve eccesso di ossido di piombo; inoltre esso doveva contenere una sostanza estranea presente in piccolissima quantità, di cui non fu possibile stabilire la natura, ma che si deve ammettere presente per l'andamento assunto dai fenomeni. L'uno e l'altra non influivano sensibilmente sui dati d'analisi; anzi la sostanza estranea presente si contrapponeva, almeno in parte, al lieve eccesso di ossido di piombo; poca influenza portavano pure sulla quantità di anidride fosforica che nel sale costituisce un per cento meno elevato.

La presenza del piccolo eccesso in ossido di piombo produceva la leggera variazione termica che si osservava nel raffreddamento di quel fosfato dovuta al depositarsi di una piccola miscela eutettica: infatti, aggiungendo a questo fosfato una quantità di anidride fosforica tale da togliere l'eccesso di ossido di piombo, quella variazione termica non si osserva più, ed il punto di solidificazione dell'ortofosfato sale da 1006° a 1014°.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Padova.

(2) Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pag. 768 (1912).

(3) Atti R. Istituto Veneto, LXXV, II, 419 (1916-17).

La presenza della sostanza estranea, come è già stato detto, è provata dalla sensibile azione che essa esercita su alcuni fenomeni. Così si è visto che, mentre praticamente non ha alcuna influenza sulla temperatura di solidificazione dell'ortofosfato, abbassa sensibilmente la temperatura di solidificazione dell'ortofosfato che si forma dalle miscele con l'ossido ed impedisce la formazione per solidificazione del tetrafosfato.

La presenza del lieve eccesso di ossido di piombo e della piccola quantità di sostanza estranea esercita una notevole influenza anche sui fenomeni che si hanno nello studio del sistema fluoruro-fosfato.

Così la variazione termica osservata nella solidificazione del composto è dovuta alla separazione di una piccola quantità di miscela eutettica; essa fu erroneamente attribuita, come per il fosfato, ad una trasformazione del composto.

La diversità del fenomeno non appariva dalla semplice ricerca termica; infatti, anche a motivo della temperatura assai elevata, non era possibile apprezzare la esistenza di una parte fluida separantesi a quella temperatura, e presente in piccola quantità rispetto alla massa per la maggior parte solida. Su frammenti ottenuti dalla massa fusa, solidificata e triturrata, riscaldati ulteriormente al di sopra della temperatura della pretesa trasformazione, ho potuto osservare come a questa temperatura si abbia realmente un principio di fusione.

Che realmente il fenomeno sia di questa natura, risulta quando si aggiunga alla massa una quantità di anidride fosforica tale da trasformare il fosfato in ortofosfato reale, oppure si impieghi ortofosfato preparato in laboratorio: in tali casi quella variazione termica manca completamente.

Nelle miscele del composto con il fluoruro e con il fosfato la mancanza di arresti eutettici che apparentemente risultava, aveva indotto a supporre una larga miscibilità tra le modificazioni stabili ad alta temperatura e una trasformazione e scissione dei presunti cristalli misti con formazione di un eutettoide in solido tra le modificazioni stabili a bassa temperatura, poco o nulla miscibili tra loro. Si trattava in realtà di eutettici binari riuniti in un eutettico ternario che segnava la fine di cristallizzazione della fase liquida.

È inutile dare qui una spiegazione dettagliata dei fenomeni allora osservati che del resto risulta evidente dal diagramma dopo quanto fu detto: d'altra parte non avrebbe alcun valore dilungarsi su questo punto.

Lo studio del sistema fluoruro-fosfato venne ripetuto totalmente impiegando ortofosfato preparato in laboratorio, aggiungendo al pirofosfato di piombo la quantità richiesta di ossido di piombo: il pirofosfato a sua volta veniva ottenuto per precipitazione dal nitrato di piombo con fosfato bisodico.

Il fluoruro di piombo adoperato solidificava a 820° , il fosfato a 1014° ; la fusione delle miscele venne eseguita in crogiolo di platino entro un forno a resistenza di nichel: la massa era costituita da circa 25 gr. di sostanza.

TABELLA I. — Fluoruro-fosfato.

% in peso $Pb_2(PO_4)_2$	% molec. $Pb_2(PO_4)_2$	INIZIO di cristallizza- zione	ARRESTO EUTETTICO	
			Temperatura	Durata per 25 gr.
0	0	820°	—	—
7.80	2.5	774	698°	50''
14.82	5	746	698	90
21.14	7.5	—	698	150
26.86	10	742	698	120
36.85	15	800	698	100
45.25	20	846	698	90
58.08	30	922	698	70
63.52	35	946	698	60
76.80	50	1032	695	40
83.22	60	1072	694	30
86.20	65	1084	690	20
88.54	70	1092	686	10
90.85	75	1098	—	—
92.83	80	1094	1000	30
94.83	85	1080	1004	70
96.75	90	1058	1004	100
98.40	95	1032	1004	140
100	100	1014	—	—

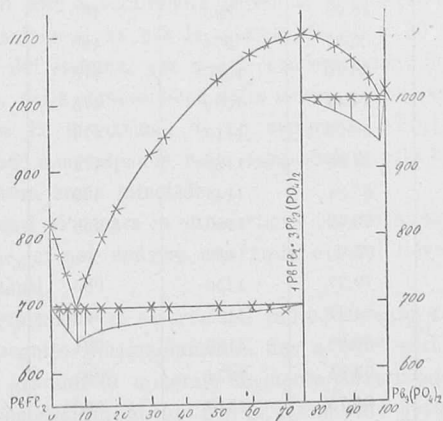


FIG. 1. — Fluoruro-fosfato.

Tra i due sali si ha la formazione di un composto che è caratterizzato da un massimo nella curva di cristallizzazione: esso ha la composizione $3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1 \text{PbF}_2$, solidifica a 1098° e corrisponde nella composizione alla *fluoropiromorfite*.

Con i componenti il composto si separa in miscugli eutettici che si estendono dal fluoruro e dal fosfato fino circa alla concentrazione del composto. Si può quindi ritenere nulla o assai piccola la miscibilità del composto con i componenti.

Nessuna trasformazione si osserva nel raffreddamento del composto.

Ho potuto compiere anche lo studio completo del sistema cloruro-fosfato che nelle prime ricerche avevo abbandonato per la volatilità del cloruro. Avevo tuttavia fatto allora notare come dalle poche esperienze fatte si potesse presumere la formazione di un composto analogo a quello avuto per il fluoruro.

Fu possibile lo studio del sistema impiegando come recipiente di fusione, invece del crogiuolo aperto di platino, provette di porcellana sverniciate.

TABELLA II. — *Cloruro-fosfato.*

% in peso $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	% molce. $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	INIZIO di cristallizza- zione	ARRESTO EUTETTICO	
			Temperatura	Durata per 25 gr.
0	0	494°	—	—
12	4.44	—	480	220"
20	7.84	?	480	190
30	12.81	792	480	170
40	18.48	890	480	140
50	25.55	974	480	120
65	38.90	1062	478	110
70	44.44	1030	475	90
74.48	50.00	1110	474	80
80	57.63	1130	474	50
85	65.84	1145	470	20
87.5	70.42	1150	468	10
89.74	75.00	1156	—	—
92	79.77	1150	986	30
94	84.31	1135	990	50
95	86.68	1126	994	90
97.5	93.05	1074	994	130
98.5	95.75	1040	996	160
100	100	1014	—	—

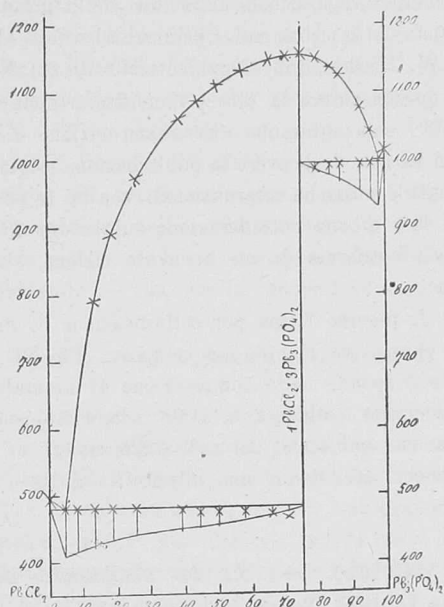


FIG. 2. — Cloruro-fosfato.

ciate. Esse vengono intaccate solo leggermente da questi sali di piombo; la quantità di cloruro che sublima in recipiente stretto e a forma alta non è molto forte ed in gran parte si condensa liquida sulle pareti della provetta per ricadere nella massa. La volatilità del cloruro è assai diminuita nelle miscele in cui esso è totalmente legato al fosfato come composto: una maggiore volatilizzazione si ha per le miscele da 20 a 70 % mol. fosfato, ma data la natura del sistema, per queste concentrazioni le alterazioni, del resto non eccessive, nella composizione della massa possono essere trascurate.

Si ha qui pure la formazione di un composto $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot 1PbCl_2$ che solidifica a 1156° e corrisponde nella composizione alla *cloropiromorfite* che si trova in natura come minerale.

Con i componenti si separa in un miscuglio eutettico, dalla cui presenza per le varie miscele, si può dedurre una nulla o assai lieve miscibilità tra composto e componenti.

Nessuna trasformazione si osserva nel raffreddamento del composto.

Venne anche seguito il riscaldamento fino a 900° e il successivo raffreddamento di 60 grammi di minerale finemente polverizzato tenendovi immersa la pila termoelettrica; anche per la piromorfite naturale non si osservò termicamente alcuna trasformazione.

A proposito della preparazione artificiale delle piromorfite e del loro dimorfismo ho visto fatto cenno sul Chemical Abstracts (1914, pag. 1944) di un lavoro di W. Eissner, più largamente riferito nel N. J. f. Min. 1914, I, 205. Secondo questo autore la cloropiromorfite artificiale da lui preparata fonderebbe a 1103°, essa subirebbe una trasformazione a 670°.

Ho cercato in vari modi di avere la pubblicazione originale dell' Eissner ma date le presenti condizioni internazionali non mi fu possibile procurarla. Non posso perciò fare alcuna considerazione sul lavoro di Eissner, non sembrandomi sufficienti i riferati di cui ho avuto visione.

Riassumendo:

L'ortofosfato di piombo forma per solidificazione di miscele fuse con il fluoruro e con il cloruro di piombo un composto $Pb_3(PO_4)_2 \cdot Pb(Fl, Cl)_2$: questo composto corrisponde nella composizione al minerale « piromorfite ».

La fluoropiromorfite solidifica a 1098°, la cloropiromorfite a 1156°; nessuna trasformazione subiscono nel raffreddamento.

Con i componenti essi hanno una miscibilità nulla o assai limitata.

Patologia vegetale. — *Su la resistenza delle piante al freddo* (1). Nota II di E. PANTANELLI, presentata dal Socio CUBONI.

Girasole. — Queste piante, tolte da una temperatura di 12° C., furono raffreddate a -3,5°, impiegando 3 ore. La temperatura fu mantenuta a -3,5° per 2 ore, indi si lasciò risalire fino a 6°, in 15 ore. Le piante furono allora riportate alla temperatura ambiente di 12°. Gravemente danneggiate apparvero le colture V (KNO_3) e II ($NaNO_3$), poco meno la VII ($MgSO_4$) e VIII (Na_2SO_4). La sofferenza fu molto minore nella III, IX e X, trascurabile nella IV, VI e I; in quest'ultima, cioè in quella che non aveva ricevuto alcun sale, le piante resistettero meglio di tutte. Nel girasole l'apice del fusto e le foglie giovani soffrirono maggiormente.

I nitrati depressero la resistenza anche nel girasole; il loro effetto deprimente fu neutralizzato dalla potassa e dall'acido fosforico. Nulla di più si poteva dedurre dalle apparenze esterne; nessun rapporto passava fra la concentrazione del liquido ambiente, il valore alimentare dei sali forniti e la resistenza al gelo.

Anche nel girasole non constatai relazione fra pressione osmotica del succo e la resistenza al gelo. Vi era invece un rapporto discretamente rispettato con la concentrazione in peso delle sostanze solubili, maggiore nelle piante resistenti. La proporzione di minerali solubili era maggiore nelle colture X, IX, VIII, VII e V, ossia là dove le radici erano bagnate da un

(1) Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.