

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica. — *Sulle amalgame d'oro* Nota di N. PARRAVANO <sup>(1)</sup>,  
presentata dal Socio E. PATERNÒ <sup>(2)</sup>.

1. — È nota la grande facilità con cui l'oro si amalgama. Sulla natura dei solidi che si formano nulla però si conosce, malgrado l'argomento sia stato fatto varie volte oggetto di ricerca.

In natura si trovano amalgame con percentuali di oro oscillanti intorno al 40 %, il che corrisponde alla formula  $Au_2Hg_3$  che richiede 39.66 % di Au <sup>(3)</sup>.

Le amalgame ricche di mercurio sono, a temperatura ordinaria, semi-solide, e vari autori hanno cercato di stabilire la composizione della parte solida, o separandola per filtrazione attraverso pelle di camoscio o sciogliendo in acido nitrico il mercurio in eccesso <sup>(4)</sup>, oppure centrifugando le amalgame attraverso a una borsa di cuoio <sup>(5)</sup>. I solidi così ottenuti corrispondevano rispettivamente alle composizioni:  $AuHg_2$ ,  $Au_3Hg$ ,  $AuHg_4$ . Inoltre Guillet, nel suo trattato sulle leghe metalliche <sup>(6)</sup>, riporta che da una soluzione di oro nel mercurio bollente si separa un solido di composizione  $AuHg_4$ , e che questo, sottoposto a una forte pressione, si scompone in mercurio e  $Au_2Hg$ .

A questi risultati, per i metodi di separazione adottati, non è possibile attribuire alcun valore dimostrativo della esistenza reale dei composti indicati.

Guertler <sup>(7)</sup>, riprendendo recentemente in esame la questione dei composti di oro e di mercurio, ha attirato l'attenzione sul fatto, notato da vari sperimentatori, che, quando si scaldano i cristalli di amalgama solida, questi perdono mercurio, e i cristalli di oro che restano conservano l'aspetto di quelli dell'amalgama. Egli ha riavvicinato il fenomeno a quanto si verifica nel caso delle zeoliti, le quali possono perdere acqua senza che la forma esterna dei cristalli venga alterata, e, tenendo conto delle esperienze di de Souza <sup>(8)</sup> e di Merz e Weith <sup>(9)</sup> — secondo cui quando si scaldano le amalgame a temperature fra 300° e 450° l'evaporazione del mercurio si arresta quasi allorchè la sua concentrazione è scesa a valori fra 10 e 0,33 % (a 440°) —,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica inorganica e chimico-fisica del Regio Istituto di Studi superiori di Firenze.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 1° ottobre 1918.

<sup>(3)</sup> Gmelin Krant, Bd. 5, Abt. 2, pag. 1751 (1914).

<sup>(4)</sup> Henry, J. B. (1855), 419; Wilm. Z. anorg. Ch. 4, 325 (1893).

<sup>(5)</sup> Guertler, *Metallographie*, 523.

<sup>(6)</sup> Pag. 992.

<sup>(7)</sup> Loc. cit., pag. 524.

<sup>(8)</sup> Berichte, 8 1616 (1875); 9 1050 (1876).

<sup>(9)</sup> Id., 14 1438 (1881).

ha concluso che il mercurio si scioglie nell'oro dando origine ad una soluzione solida con al massimo circa il 10 % di Au, e che nelle amalgame contenenti da 90 a 0 di Au non si forma alcun altro individuo cristallino.

All'argomentazione del Guertler si può però obiettare anzitutto che, ad esempio, Acheson (1) ha trovato che la grafite che si origina per decomposizione del carborundum a temperatura elevata conserva la forma dei cristalli di carborundum da cui deriva, e inoltre che de Souza e Merz e Weith hanno stabilito le composizioni dei prodotti finali di evaporazione del mercurio, ma non hanno studiato il decorso della evaporazione, il che è ben diverso. Vedremo infatti che questo studio porta a ben altre conclusioni.

2. — È stato anzitutto stabilito il diagramma di fusione di queste amalgame, nei limiti (da 0 a 35 % Au) in cui è stato possibile farlo, data la volatilità del mercurio e dato il punto di fusione relativamente alto dell'oro. Queste esperienze hanno messo in luce l'esistenza nel diagramma di una curva di inizio di solidificazione che si abbassa in modo continuo sino al punto di solidificazione del mercurio, e di due orizzontali di equilibrio invariante: una a  $-38^{\circ}$ , e l'altra a circa  $100^{\circ}$ . La comparsa della orizzontale a  $100^{\circ}$  indica che il solido a contatto con l'amalgama liquida al di sopra di  $100^{\circ}$  non è lo stesso che a temperature inferiori: o esso subisce una trasformazione, o, per reazione col liquido, dà origine ad un solido diverso il quale possiede un campo di separazione primaria dalle amalgame che contengono da 0 a circa 1 % di oro.

3. — Per stabilire la natura della reazione che si compie a  $100^{\circ}$  si è fatto ricorso a due metodi diversi.

1°) Si collochi in un recipiente una certa quantità di amalgama satura e una certa quantità di oro, e si faccia il vuoto. Nel recipiente si forma un'atmosfera di vapori di mercurio di tensione uguale a quella che l'amalgama liquida e l'amalgama solida in equilibrio hanno alla temperatura di esperienza. Questo vapore si condensa sull'oro e lo amalgama. Si ha così distillazione del mercurio sull'oro, e il processo ha fine quando la composizione dell'amalgama che si va a formare ha raggiunto la composizione del solido in equilibrio con l'amalgama liquida.

2°) Si faccia passare una corrente di idrogeno sopra un'amalgama: il gas trascina con sé una certa quantità di mercurio, e la quantità trascinata è funzione della velocità della corrente gasosa, della durata dell'esperienza e della tensione di mercurio dell'amalgama.

Mantenendo costanti, in una serie di esperienze, la forma dell'apparecchio, la velocità e la durata della corrente gasosa, le quantità di mercurio trascinate saranno funzione della tensione di mercurio dell'amalgama.

Ora, in un sistema a due componenti, se si hanno tre fasi coesistenti (amalgama solida, liquido, vapore), la tensione di mercurio ha un certo

(1) J. Franklin Institute, 147 481 (1897).

valore — a temperatura costante — che resta lo stesso fino a che si trovano presenti liquido e solido. Se perciò, mantenendo costante la velocità della corrente gasosa, si continua ad asportare mercurio, e si misurano le perdite di peso in successivi intervalli eguali di tempo, queste debbono essere eguali, nei limiti degli errori di esperienza.

Continuando con la corrente gasosa a portar via mercurio, sempre a temperatura costante, si arriva ad un momento in cui, scomparsa la parte liquida, è la solida che viene a perdere mercurio. E allora, se il solido può perdere mercurio senza variar di natura, a ciascuna delle successive composizioni che verrà assumendo corrisponderà una data tensione di vapore; se invece, perdendo mercurio, si trasforma in un miscuglio di due solidi di composizione diversa, esso costituirà un nuovo sistema con tensione di vapore diversa e costante, a temperatura costante. In questo caso alla variazione di natura, e quindi di tensione di vapore, del sistema deve corrispondere nella esperienza di evaporazione una variazione brusca nelle quantità di mercurio trascinate in successivi intervalli eguali di tempo. Le composizioni delle amalgame in corrispondenza delle variazioni brusche sono quelle dei solidi esistenti come individui cristallini puri alla temperatura di esperienza.

4. — Col 1° metodo sono state operate distillazioni di mercurio su oro alle temperature di 80°, 150°, 200°, 250°. L'amalgama che si forma ha un contenuto di oro che a 80° oscilla di poco intorno al 40 %, mentre a tutte le altre temperature studiate essa contiene circa il 74 % di Au.

Con il 2° metodo sono state eseguite evaporazioni di mercurio alle temperature di 90-95°, e di 150°, 200°, 225°, 280°, 325°. I risultati concordano pienamente con quelli del 1° metodo: a 90°-95° la variazione brusca si ha ad una concentrazione di oro di circa il 40 %, e a tutte le altre temperature invece a composizioni che oscillano di poco intorno al 74 %.

La orizzontale che compare a 100° nel diagramma di fusione corrisponde perciò alla reazione fra solido, separatosi a temperature superiori, e liquido presente per dare origine a un nuovo solido stabile a temperature inferiori. Il solido stabile al di sotto di 100° è un composto  $Au_2Hg_3$  per il quale si calcola un contenuto in oro del 39.66 %. Quanto al solido esistente a temperature superiori, se esso fosse un cristallo misto saturo è probabile che alle diverse temperature a cui si è sperimentato vi si sarebbero trovati contenuti diversi di oro. L'aver invece trovato al di sopra di 100° percentuali di oro che oscillano di poco intorno ad un valore medio di 74 % prova che il solido che si forma è sempre lo stesso, e cioè un composto definito. Ad un composto di oro e mercurio con circa il 74 % di oro corrisponde la formula  $Au_3Hg$ , per la quale si calcola 74.74 % di Au.

Riassumendo perciò si ha che le esperienze di distillazione del mercurio su oro e di evaporazione del mercurio in corrente di idrogeno portano alla conclusione che nelle amalgame di oro sono contenuti almeno due composti  $Au_2Hg_3$  e  $Au_3Hg$ .