

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Chimica. — *Sulla dissociazione termica di alcuni carbonati* ⁽¹⁾.
Nota di G. MAZZETTI, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO ⁽²⁾.

Il diagramma temperatura—pressione di dissociazione può far seguire gradualmente la dissociazione termica di una sostanza nella quale, come nei carbonati, almeno uno dei prodotti della scissione sia gassoso.

Può essere però conveniente, alcune volte, di determinare la temperatura di dissociazione di una sostanza ad una pressione fissa, come potrebbe essere, ad esempio, quella atmosferica.

Brill ⁽³⁾, studiando in tal senso la dissociazione dei carbonati alcalino-terrosi, determinò le diminuzioni di peso di un campione di sale e descrisse curve che riproducono queste variazioni in funzione della temperatura.

Queste curve presentano dei salti bruschi in corrispondenza della temperatura di dissociazione, della temperatura cioè alla quale la pressione del prodotto gassoso di dissociazione (nel nostro caso CO₂) assume il valore di 1 atmosfera.

Brill, per ottenere tale curva, manteneva in un fornello a temperature successivamente crescenti, ed ogni volta per 10 minuti, il piattello in platino di una microbilancia di Nernst contenente una piccola quantità del carbonato in esame. Dopo ogni riscaldamento, egli portava alla microbilancia il piattello, e stabiliva così i dati necessari di peso e di temperatura.

Il metodo suindicato è stato adoperato da Johnston ⁽⁴⁾ per studiare la pressione di dissociazione di alcuni idrati metallici; questo autore ha però notato che il procedimento è lungo e faticoso e che dà, in alcuni casi, risultati dubbi.

Recentemente, ancora lo stesso procedimento fu impiegato da Preiss e Rainer ⁽⁵⁾ per seguire la dissociazione termica dei carbonati di cerio.

Sempre per studiare la temperatura di formazione e di scomposizione dei carbonati alcalino-terrosi, Hedvall ⁽⁶⁾ costruì invece le curve di riscaldamento e di raffreddamento dei carbonati stessi in corrente di CO₂. L'emissione o l'assorbimento di anidride carbonica produce un arresto nelle curve termiche, dal quale si può ricavare la temperatura cercata.

Tale metodo ha il vantaggio, fra tutti, di una più rapida esecuzione, mentre dalle curve si possono dedurre anche dati sulla velocità delle reazioni che sono oggetto della ricerca.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Presentata nella seduta del 30 maggio 1924.

(3) Zeit. f. anorg. Chem., 45 (1905), 275.

(4) Zeit. f. phis. Chem., 62 (1908), 330.

(5) Zeit. f. anorg. Chem., 131 (1923), 287.

(6) Zeit. f. anorg. Chem., 98 (1916), 47.

Per lo studio della decomposizione termica dei carbonati di cui mi occupo nella presente Nota, mi sono servito anche io dell'analisi termica. Ho però seguito anche un'altra via, la quale, credo, permette di seguire l'andamento della dissociazione termica in maniera più sensibile di qualunque altra e che ha, in ogni caso, sul metodo adottato da Brill il vantaggio di essere indipendente da qualsiasi manipolazione ed errore di osservazione diretta.

Col dispositivo usato si ottiene direttamente su di una lastra fotografica la curva diminuzione di peso-temperatura.

Per eseguire l'analisi termica mi sono servito di un fornello a crogiuolo abbastanza alto, riscaldato da un avvolgimento di nichel-cromo e la cui temperatura veniva gradualmente innalzata facendo variare la corrente a mezzo di una resistenza a liquido, della quale diminuiva il valore con continuità.

Nel mezzo del forno veniva sospeso un crogiuolotto di porcellana in cui era contenuto circa un grammo del carbonato in esame: la bocca del fornello era protetta da uno strato coibente di amianto, attraverso al quale passava un tubo di porcellana che, arrivando sino al fondo del forno, serviva per far passare nell'apparecchio una lenta corrente di CO_2 pura e secca, ed il tubo di protezione della pinza termoelettrica che penetrava nella massa del carbonato.

Tale pinza (nel nostro caso di nichel-nichelcromo, per avere delle forze elettromotrici abbastanza rilevanti alle temperature relativamente basse alle quali si doveva operare) era protetta da una camicia molto sottile di vetro infusibile. Le sue indicazioni erano registrate da un galvanometro registratore Siemens, il cui ago batteva il punto ogni 14".

Il dispositivo veniva provato prima a vuoto — cioè senza carbonato nel crogiuolo — per assicurarsi che la curva registrata fosse assolutamente continua e senza alcun gomito.

Per ottenere le curve variazione di peso-temperatura, mi sono invece servito, modificandola opportunamente, della disposizione adottata da Montemartini e Losana ⁽¹⁾ per la registrazione fotografica dei punti critici e delle irregolarità di dilatazione dei liquidi.

La modificazione adottata consiste essenzialmente nell'adoperare una bilancia a giogo corto molto sensibile, munita di uno specchietto solidale all'asse di sospensione ed il cui indice, fatto di un sottile filo in alluminio, porta nella sua parte inferiore un'aletta dello stesso metallo che pesca in una scatoletta contenente acqua ed alcool. Lo smorzamento delle oscillazioni avviene così in maniera completa.

Uno dei bracci della bilancia porta un contrappeso spostabile, l'altro un sottile filo che penetra nella camera di riscaldamento di un fornello elettrico a resistenza.

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital., 53 (1923), 91.

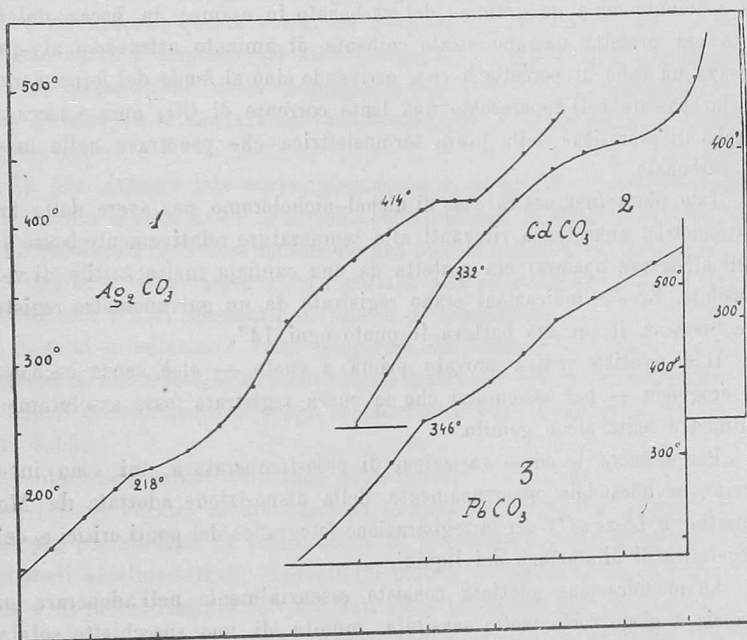
Nell' interno di detta camera circola, dal basso in alto, CO₂ secca e pura, e trova posto, nelle vicinanze immediate del piattello, la saldatura protetta di una pinza termoelettrica collegata al galvanometro.

Un raggio di luce batte sullo specchio solidale alla bilancia, viene riflesso sullo specchietto del galvanometro e rinvio sulla lastra fotografica. Gli spostamenti della bilancia compaiono, così, come ordinate del diagramma registrato (variazioni di peso); le deviazioni del galvanometro come ascisse (temperature).

Carbonato di argento Ag₂CO₃.

Il carbonato normale d'argento, di fresco preparato, ha dato, come media di alcune analisi, Ag % 77,97 (teorico 78,24).

Lo studio della dissociazione termica di questo sale ha mostrato che essa si compie nettamente in due tempi: si ha prima scissione di CO₂ e



FIGG. 1, 2, 3.

formazione di Ag₂O e quindi scomposizione di Ag₂O con formazione di Ag. Il passaggio da Ag₂O ad Ag si compie direttamente senza formazione intermedia di sottossido (1).

Le medie dei risultati, ottenuti in diverse esperienze, sono riportate nel diagramma (fig. 1).

(1) L'esame spettrografico con i raggi X eseguito da G. R. Levi nel laboratorio del prof. Bruni, su preparati di sottossido di argento, ha dimostrato la non esistenza di questo. Le mie esperienze confermano questi risultati dimostrando che sottossido non si forma neppure nella dissociazione termica dell'ossido.

La temperatura di inizio di scomposizione del carbonato è $t^{\circ} = 218^{\circ}$, cioè 491° assoluti.

Joulin dà $t^{\circ} = 225^{\circ} = T^{\circ} 498$. Calcolando con la formula approssimativa di Nernst, si ha $T = 548^{\circ}$.

La temperatura di decomposizione dell'ossido (in corrente sempre di CO_2) è risultata di 414° .

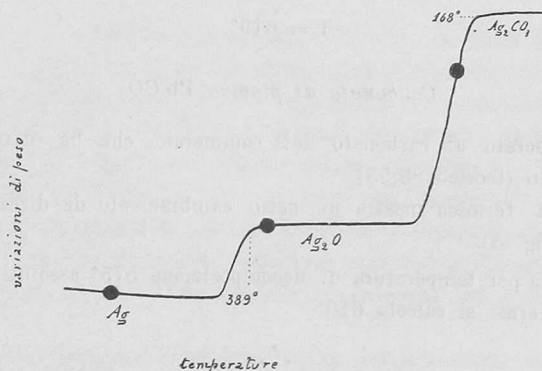


FIG. 4.

La curva variazione di peso-temperatura, molto netta, presenta spiccatissimi i due arresti alle temperature di 168° per il carbonato e di 389° per l'ossido (fig. 4).

Carbonato di cadmio CdCO_3 .

Il carbonato di cadmio adoperato proveniva dalla casa Merk di Darmstadt. All'analisi ha dato $\text{CdO} \%$ 73,32 (teorico 74,48).

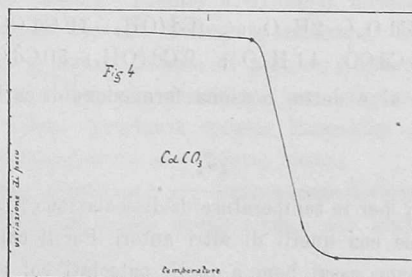
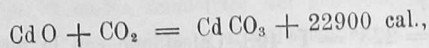


FIG. 5.

Il diagramma termico ottenuto è riportato in fig. 2 ed accenna ad un principio di decomposizione a 332° ($T^{\circ} = 605^{\circ}$).

Il diagramma variazione di peso-temperatura dà come inizio della decomposizione $t = 355^{\circ} = T^{\circ} 628$ (fig. 5).

Applicando il teorema di Nernst e tenendo presente che



si ha

$$-\frac{22900}{4,571} + 1,75 \log T - 3,2 = 0,$$

da cui

$$T = 619^\circ.$$

Carbonato di piombo PbCO₃.

Ho adoperato un carbonato del commercio che ha dato all'analisi PbO % 83,16 (teorico 83,55).

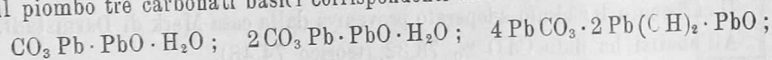
La curva termica mostra un netto cambiamento di direzione a 346° = T° 619° (fig. 3).

Colson dà per temperatura di decomposizione 575° assoluti, mentre col teorema di Nernst si calcola 610°.

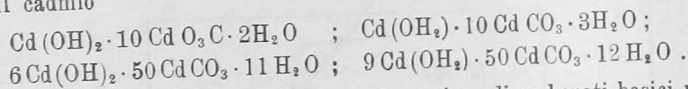
* *

Il complesso di queste esperienze dimostra che la scomposizione termica dei carbonati di argento e piombo avviene con formazione diretta dell'ossido del rispettivo metallo, e che, nel caso dell'argento, l'ossido si scompone ulteriormente a metallo.

Nei trattati dello Gmelin (7^a ediz.) e dell'Abegg (ediz. 1913) sono descritti: per l'argento un carbonato basico della formula 3 Ag₂O · 2CO₂; per il piombo tre carbonati basici corrispondenti alle formule



per il cadmio



In ogni caso, come si è detto, nessuna formazione di carbonati basici venne riscontrata.

I valori trovati per le temperature di dissociazione ($p = 1 \text{ atm.}$) concordano solo all'ingrosso con quelli di altri autori. Per il cadmio ed il piombo però essi si avvicinano assai bene a quelli calcolati col teorema di Nernst: non così per l'argento.

Inoltre i valori trovati per Ag₂CO₃ col metodo termico e con quello della variazione di peso sono fra loro abbastanza diversi (rispettivamente 218 e 168°); il che potrebbe essere messo in relazione col fatto che la velocità di riscaldamento del forno, nel primo caso (analisi termica) è stata molto maggiore (due ore) che non nel secondo caso (12 ore).