

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

rono osservazioni precise, fatte coi migliori strumenti, per dedurne quelle leggi che invano si tenta di trarre da informazioni narrative ed inesatte. Intanto mi spiego benissimo come i terremoti, studiati fino alla distanza di un migliaio di chilometri, possano dare l'illusorio risultato d'una velocità uniforme.

Riguardo poi al coefficiente di chilom. 300, è chiaro che una volta accettata la variabile velocità della prima fase, debba anch'esso divenire variabile secondo le distanze; dal quadro ricavato dalle formole si ottiene il seguente rapporto entro i limiti di distanza, da cui provengono i terremoti con tre fasi ben distinte, cioè:

Distanze	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
Rapporto	329	310	298	289	281	275	269	265	260

talchè si scorge che il grossolano coefficiente di chilom. 300 non era poi tanto distante dalla realtà.

Con ciò sono lontano dal presumere d'aver dato risultati definitivi; ho voluto semplicemente dissipare qualche equivoco e dimostrare la stretta necessità di adottare strumenti che forniscano con la maggiore nitidezza possibile il distacco delle fasi sismiche, e di procedere fino allo scrupolo nel loro campionamento cronometrico che in oggi lascia dovunque, fatte poche eccezioni, moltissimo a desiderare.

Chimica fisica. — Sugli equilibri eterogenei fra cristalli misti di idrati salini isomorfi. Nota I. di G. BRUNI e W. MEYER-HOFFER (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche sui fenomeni d'equilibrio eterogeneo nelle miscele ternarie in cui possono formarsi cristalli misti, sono finora relativamente scarse. Di ricerche riguardanti casi speciali accenneremo quelle di Bakhuis Roozeboom (2) sulla solubilità dei cristalli misti di sali isomorfi (le prime nelle quali fu applicata in questo campo la teoria delle fasi) e quelle di Fock (3) e Stortenbecker (4) sullo stesso argomento. Inoltre i lavori di Bruni (5) sui feno-

(1) La parte teorica di questo lavoro era già pronta fin dal giugno scorso; il desiderio di presentarla assieme ad una larga serie di risultati sperimentali ci indusse a ritardarne la pubblicazione. Ora però l'annuncio di una comunicazione sullo stesso soggetto presentata da R. F. Hollmann al Congresso dei naturalisti russi tenutosi a Pietroburgo il 5 gennaio scorso, ci costringono a pubblicarlo subito. Ci riserviamo di esporre in seguito i risultati delle nostre esperienze con tutti i particolari.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie VIII, 504, 531.

(3) Zeitschr. f. Krystallographie XXVIII, 337.

(4) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII, 643; XXII, 60; XXXIV, 108.

(5) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549; 1898, II, 522.

meni crioidratici nelle soluzioni miste di due corpi isomorfi, e di Bruni e Gorni (1) sulle temperature di congelamento dei miscugli di tre corpi tutti isomorfi fra di loro. Finalmente le esperienze di Hollmann (2) sulla tensione di vapore dei cristalli misti di idrati salini.

Uno di noi diede pure in una pubblicazione teoretica (3) un quadro sommario dei differenti tipi di equilibri eterogenei che possono presentarsi nei sistemi di questa natura. Questi problemi vennero allora trattati in modo affatto generale e prescindendo dalla natura dei componenti le miscele. Fra i diversi casi possibili ve ne è però uno che merita speciale attenzione per la facilità colla quale può essere realizzato e per la frequenza con cui si presenta nella pratica: intendiamo quello di due sali isomorfi che sciolti in acqua diano ciascuno uno o più idrati, di cui quelli di composizione corrispondente pure isomorfi fra di loro. Noi ci proponiamo di considerare più da vicino questo caso; naturalmente quello che diremo potrà sempre senz'altro estendersi a tutte le miscele in cui due corpi isomorfi diano con un solvente qualsiasi dei composti d'addizione pure isomorfi fra loro.

Ad ogni idrato corrisponde, come è ben noto, una determinata temperatura alla quale esso passa nell'idrato più povero in acqua o nel sale anidro. Poichè ora tanto i sali anidri come i diversi idrati possono formare delle miscele isomorfe, si deve domandarsi come si presenteranno gli equilibri eterogenei fra questi diversi cristalli misti e con le loro soluzioni sature. Consideriamo ora il problema nel caso più semplice.

Siano due sali A e B che formano ciascuno due diversi idrati: $A + xH_2O$, $A + yH_2O$ e rispettivamente $B + xH_2O$, $B + yH_2O$ (poniamo $x > y$; naturalmente può anche essere $y = 0$). Tanto i due idrati con x come quelli con y molecole d'acqua sono fra loro isomorfi e possono cristallizzare assieme in tutti i rapporti. I due idrati più ricchi in acqua passano in quelli più poveri a due temperature diverse che chiameremo T_A e T_B , e supporremo $T_B > T_A$. Ad ognuno dei cristalli misti con xH_2O corrisponderà ora una determinata temperatura di trasformazione; come varieranno queste temperature colla composizione? Rappresentiamo sull'asse delle ordinate (fig. 1) le temperature, e su quello delle ascisse il numero di molecole di A e di B su 100 molecole della miscela. Noi possiamo anzitutto prevedere in base alla teoria delle fasi, quale sarà la natura della curva luogo delle temperature di trasformazione. Poichè tanto gli idrati con xH_2O come quelli con yH_2O sono miscibili in tutti i rapporti, non potremo mai avere più di quattro fasi: cristalli misti con xH_2O , cristalli misti con yH_2O , soluzione e vapore; ciò che per un sistema di tre componenti costituisce una serie di

(1) Questi Rendiconti, 1900, II, 326.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie, XXXVII, 193.

(3) Questi Rendiconti, 1900, II, 232.

sistemi invarianti senza alcun punto multiplo; la curva cercata sarà dunque una curva continua. Essa può però naturalmente presentare tre tipi: possono cioè tutti i suoi punti esser compresi fra T_A e T_B (curva I), oppure essa può mostrare un punto di minimo (curva II) od uno di massimo (curva III).

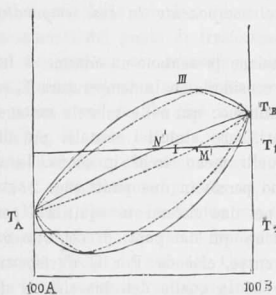


FIG. 1.

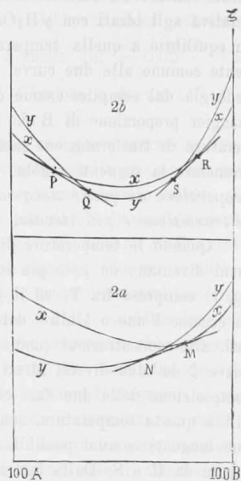


FIG. 2.

Consideriamo ora un altro lato della questione. I cristalli misti più idratati daranno luogo alla temperatura data, perdendo acqua, alla formazione di una certa quantità di soluzione saturata ed a cristalli misti meno idratati: queste due nuove fasi non avranno naturalmente in generale la stessa composizione della prima; studiamo ora in che rapporto staranno fra loro le composizioni delle due sorta di cristalli. Ciò riuscirà facile seguendo lo stesso metodo che Bakhuis Roozeboom⁽¹⁾ applicò ai fenomeni di congelamento e di trasformazione delle miscele binarie, ricorrendo cioè ad un teorema di Gibbs secondo il quale è ad ogni temperatura stabile quel sistema pel quale la funzione ζ è minore. Portiamo perciò (fig. 2) sull'asse delle ascisse ancora la composizione delle due sorta di cristalli e sulle ordinate il valore di ζ . Ad ognuna delle due forme di cristalli corrisponderà ora ad ogni temperatura una curva dei valori di ζ . Consideriamo ciò che avverrà ad una temperatura T_1 posta fra T_A e T_B (cfr. fig. 1); a questa tempera-

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, XXX, 385, 413.

tura saranno per le miscele dove A è in eccesso, stabili i cristalli meno idratati, per quelle dove è in eccesso B, al contrario i cristalli più idratati. Le curve ζ relative alle due forme di cristalli misti si taglieranno perciò in un punto (fig. 2a); nella parte sinistra del diagramma la curva ζ degli idrati con xH_2O sarà al disopra, nella parte destra al disotto di quella relativa agli idrati con yH_2O . Come è noto, la composizione delle due fasi in equilibrio a quella temperatura è data dai punti di contatto della tangente comune alle due curve, cioè rispettivamente da M e da N. Come si vede già dal semplice esame della figura, i cristalli con xK_2O contengono maggior proporzione di B che non quelli con yH_2O . Pel caso in cui le temperature di trasformazione siano tutte comprese fra T_A e T_B , si può quindi enunciare la seguente regola: *I cristalli più idratati contengono in maggior proporzione di quelli meno idratati quel componente la cui temperatura di transizione è più elevata.*

Quando le temperature di trasformazione presentano un minimo, i fenomeni diventano un poco più complicati; consideriamo la temperatura T_2 (cfr. fig. 1) compresa fra T_A ed il punto di minimo: qui nelle miscele contenenti in eccesso l'uno o l'altro dei componenti, sono stabili i cristalli più idratati, alle concentrazioni medie invece quelli meno ricchi in acqua. Le due curve ζ dei due diversi idrati si tagliano perciò in due punti (fig. 2b). La composizione delle due fasi coesistenti nei due sistemi in equilibrio possibili a questa temperatura, sono date anche qui dai punti di contatto delle due tangenti comuni possibili alle due curve, cioè da P e Q e rispettivamente da R e S. Dalla figura si vede che in quello dei due sistemi dove A predomina, esso si trova in maggior copia nei cristalli più idratati che in quelli meno idratati; nell'altro invece è l'inverso che succede. Alla temperatura di minimo le due curve ζ si toccano naturalmente in un punto solo, e le due fasi cristalline (come pure la soluzione liquida) hanno l'identica composizione.

In base a queste considerazioni possiamo, nella figura 1 accanto alle curve piene indicanti la composizione dei cristalli più idratati che ad ogni data temperatura si trasformano, tracciare le curve a queste conjugate che esprimono la composizione dei cristalli meno ricchi in acqua che dai primi si formano; queste ultime curve sono indicate con linee tratteggiate. La regola generale di questi equilibri è dunque la seguente: *I cristalli più idratati contengono in maggior proporzione di quelli più poveri d'acqua, quel componente la cui aggiunta al sistema provoca un innalzamento della temperatura di trasformazione (1).*

(1) Questa è del resto un caso speciale di una legge più generale che si può enunciare così: In un sistema qualunque fra due fasi in equilibrio, quella di esse che tende a sparire innalzando la temperatura contiene in maggior copia dell'altra quel componente che, aggiunto al sistema, provoca un innalzamento nella temperatura di equilibrio.

Un'altra previsione si può agevolmente fare per ciò che riguarda l'andamento delle curve di trasformazione. È noto che se in un idrato fuso si scioglie una sostanza qualunque che non possa con esso cristallizzare, se ne abbassa il punto di trasformazione, e che questi abbassamenti sono proporzionali al numero delle molecole disciolte. Si può così in modo affatto simile come per gli abbassamenti dei punti di congelamento dei corpi unici, calcolare una costante di abbassamento molecolare, che è anche qui $= 0,02 \frac{T^2}{w}$. Ciò fu fatto ad es. da Loewenherz (1) pel sale di Glauber, e da van't Hoff e Dawson (2) pel cloruro di magnesio esaidrato.

Se invece mescoliamo alla massa fusa un sale che possa entrare in tutte due le fasi cristalline con essa in equilibrio, accadrà quello che accade nel congelamento delle soluzioni binarie da cui si separano soluzioni solide; gli abbassamenti del punto di trasformazione sono più piccoli di quelli normali avuti con sostanze non isomorfe o calcolati colla formola di van't Hoff; questi abbassamenti potranno anzi diventare addirittura negativi. Che questo ultimo caso possa accadere, che cioè il punto di equilibrio possa innalzarsi per l'aggiunta di un sale isomorfo, risulta dalle figure e dalle considerazioni già esposte. Del fatto che anche quando quest'aggiunta provoca un abbassamento questo è anormalmente piccolo, si hanno nei lavori già citati due esempi. Van't Hoff e Dawson trovarono che aggiungendo bromuro di magnesio al corrispondente cloruro con cui è isomorfo, si producono abbassamenti tre volte e mezzo più piccoli dei normali. Così pure dai dati di Loewenherz apparisce che fra le dieci sostanze (corpi organici e sali) sciolte nel sale di Glauber, gli abbassamenti più piccoli furono ottenuti col cromato di sodio, il quale forma un decaidrato ed un'anidride entrambi isomorfi coi corrispondenti del solfato. Casi di innalzamento non erano stati, per quanto noi sappiamo, finora osservati, almeno quantitativamente.

Noi abbiamo eseguito varie serie di esperienze con miscele di solfato e seleniato di sodio che formano entrambi un decaidrato ed un'anidride al tutto isomorfi. Da queste esperienze, che pubblicheremo dettagliatamente fra breve, risulta che l'aggiunta di solfato sodico al seleniato il cui punto di transizione è leggermente più basso (esso non era ancora stato esattamente determinato; trovasi a 30°.15 mentre quello del solfato è a 32°.4) innalza questa temperatura di trasformazione. L'aggiunta di seleniato al solfato provoca abbassamenti notevolmente minori dei normali.

Accanto a questo caso più semplice, altri più complicati possono immaginarsi: p. es. che i cristalli misti di uno o di entrambi gli idrati possano formarsi solo entro certi limiti di composizione, che uno dei sali formi accanto ai due idrati considerati altri idrati di composizione diversa, ecc. A questi

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, XVIII, 70.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie, XXVII, 598.

casi possono applicarsi considerazioni analoghe a quelle qui svolte; in tutti però si avrà che potendosi avere almeno tre fasi cristalline, le curve di trasformazione non saranno più continue, ma presenteranno dei punti multipli. Un caso assai interessante sul quale abbiamo già raccolto varie esperienze, ci è dato dalle miscele di solfato e cromato sodico. Entrambi questi sali formano un decaidrato ed un'anidride fra loro isomorfi; il cromato, inoltre, forma anche un esaidrato ed un tetraidrato. Su questo argomento speriamo di poter tornare fra non molto.

Possiamo anche porci un altro problema. Supponiamo di avere una soluzione satura accanto ai cristalli misti dei due idrati e con essi in equilibrio. Cosa accadrà se tenendo la temperatura costante noi lasciamo svaporare l'acqua? Potranno restare l'una accanto all'altro entrambe le sorta dei cristalli misti, o dovrà una di queste sparire ed in tal caso quale delle due? La cosa dipenderà dalla composizione della soluzione liquida in rapporto a quella delle due fasi solide. Per fissare le idee e limitarci al caso più semplice, supponiamo di essere nel caso di miscele presentanti la curva del tipo I (fig. 1) e che la temperatura fissata e mantenuta costante sia T_1 . Le due forme di cristalli misti hanno la composizione rappresentata dai punti M' ed N' . I cristalli x sono più ricchi in B dei cristalli y . Possiamo ora immaginarci in questo stesso diagramma, indicato il rapporto in cui nella soluzione liquida si trovano A e B. Esso ci sarà dato da un punto sulla stessa orizzontale di M' ed N' , e possiamo prevedere tre casi, che esso si trovi cioè a destra di entrambi, od a sinistra, o fra i due. In quest'ultimo caso la soluzione è più ricca in B dei cristalli y , e meno di quelli x ; essa, perdendo acqua, continuerà perciò ad accrescere entrambe le fasi cristalline e queste resteranno in equilibrio anche allorchè tutta la fase liquida sarà sparita. Se invece il punto che ci dà la composizione della soluzione è a sinistra di M' ed N' , se cioè la soluzione è più povera in B di entrambe le sorta di cristalli, ciò non potrà più accadere; sarà necessario che man mano che l'acqua evapora, una parte dei cristalli più ricchi di B (x) si distrugga per potere compensare la mancanza in B della soluzione ed accrescere i cristalli y . Se dunque la quantità della soluzione liquida presente da principio è grande, il processo condurrà alla sparizione dei cristalli più idratati. Spariti questi, continueranno a formarsi dei cristalli meno idratati, la cui composizione rimasta finora costante andrà però variando, diventando essi progressivamente più poveri di B. Se invece la soluzione sia più ricca di B di entrambe le forme di cristalli, il processo di evaporazione isoterma potrà condurre alla sparizione dei cristalli meno idratati.

CORRISPONDENZA

Il Segretario CERRUTI presenta un piego suggellato inviato dal sig. Antonio Sauve, perchè sia conservato negli Archivi dell'Accademia.

V. C.