

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibri in sistemi ternari* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) che avvengono in sistemi binari è oramai così progredito, che già è entrato nella pratica sperimentale, nel quale caso presta utile servizio specie per decidere se fra due sostanze ha luogo la formazione di uno o più prodotti di addizione. Senonchè, mentre lo studio dell'andamento della curva di congelamento (per semplicità mi restringo a considerare questo solo fenomeno, poichè le stesse considerazioni, convenientemente interpretate, possono estendersi ai fenomeni di saturazione in genere) dà risultati soddisfacenti quando la parte di curva corrispondente al composto mostra un massimo (giacchè esso corrisponde, come si sa, alla composizione quantitativa del prodotto d'addizione stesso, fig. 1-I), tale studio invece non risponde pienamente allo scopo quando, per le condizioni particolari del sistema in esame, il tratto di curva del composto non passa per un massimo. In questo caso (fig. 1-II) si ha l'indizio della formazione di un prodotto d'addizione, ma nulla si può concludere circa la composizione quantitativa di esso.

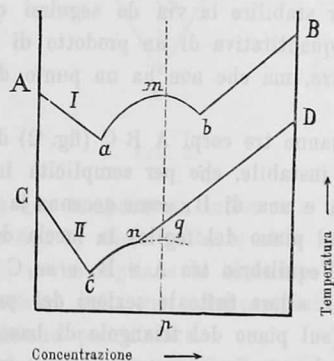


FIG. 1.

La stabilità di un prodotto d'addizione, per es. tra C e D (fig. 1) è determinata dalla temperatura: al di sopra della temperatura corrispondente al punto *n* esso si scompone nei componenti; al disotto di questa, D torna a ricombinarsi con C. Si sa infatti che se una miscela liquida avente la

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

composizione espressa da  $p$  viene raffreddata, essa separa prima il componente D al punto  $q$  e solo quando la temperatura corrisponde al punto  $n$  il componente D si trasforma tutto o in parte (a seconda della composizione primitiva da cui si è partiti) nel composto d'addizione. Se ora immaginiamo che al sistema binario II venga aggiunta una terza sostanza, che non reagisca nè con C, nè con D, nè col composto d'addizione, e che non sia isomorfa con nessuno di questi, allora tutta la curva C  $e$  n D verrà abbassata, per quanto riguarda la temperatura, ed in generale sarà sempre teoricamente possibile trovare una terza sostanza, che abbassi talmente la temperatura da far sì che il punto di massimo corrispondente al composto giaccia in un intervallo di temperatura inferiore a quello ( $n$ ) al quale il prodotto stesso si scompone.

Questo in altri termini è quanto succede quando due sostanze, le quali non dimostrano di formare composto d'addizione qualora si studi l'andamento della curva di congelamento, lasciano poi isolare il composto se sono messe a cristallizzare da un solvente appropriato. Ciò significa, come si sa, che la curva di stabilità del prodotto d'addizione è inferiore (sempre per quanto riguarda la temperatura) a quella dei singoli componenti.

Ora che le cognizioni teoriche riguardanti gli equilibri in sistemi ternari sono, per opera specialmente di Baneroff, Roozeboom, Schreinemakers e loro allievi, assai estese, può tornare utile di servirsi qui della rappresentazione diagrammatica triangolare proposta da Roozeboom <sup>(1)</sup> ed ora generalmente adottata, per stabilire la via da seguirsi quando si voglia ricercare la composizione quantitativa di un prodotto di addizione, il quale si origina fra due sostanze, ma che non ha un punto di fusione suo proprio (fig. 1; II).

Per vero, se si hanno tre corpi A B C (fig. 2) di cui due A B formino tra loro un composto instabile, che per semplicità immaginiamo costituito da una molecola di A e una di B, come accenna la curva A  $c$  b B che rappresenta (rovesciata sul piano del foglio) la faccia del prisma su cui viene a trovarsi raffigurato l'equilibrio tra A e B, e se C non reagisce nè è isomorfo con questi corpi, allora tutte le sezioni del prisma, che avranno per proiezioni ortogonali (sul piano del triangolo di base) delle rette parallele al lato A<sub>1</sub> B<sub>1</sub> (come ad esempio  $a_1$   $m_1$   $n_1$   $p_1$  ecc.) taglieranno le superficie delle varie fasi solide, che si separano per prime, secondo curve simili alla A  $c$  b B e naturalmente tutte queste curve giaceranno ad una temperatura tanto più bassa quanto più la sezione è fatta lontana dalla faccia A<sub>1</sub> B<sub>1</sub> AB. È evidente che la sezione non dovrà effettuarsi troppo vicino a C, poichè allora finirà per tagliare solamente la superficie di cristallizzazione di C. Teoricamente sarà sempre possibile scegliere C in modo che esso abbassi convenientemente il punto di fusione di A e B.

(1) Zeit. phys. Ch., 1894, 15, 147.

La curva (in parte ipotetica nel caso di un composto che non ha un punto di fusione suo proprio) che è luogo dei punti di massimo di tutte le curve risultanti dalla intersezione di piani paralleli alla faccia  $A_1 B_1 AB$  colla superficie di separazione del composto, avrà per proiezione ortogonale la retta  $C_1 d_1$  poichè abbiamo ammesso che il prodotto di addizione risulti di una molecola di A e una di B, ed inoltre le figure sono costruite calcolando le concentrazioni in molecole per 100 molecole di miscela: se su questa retta

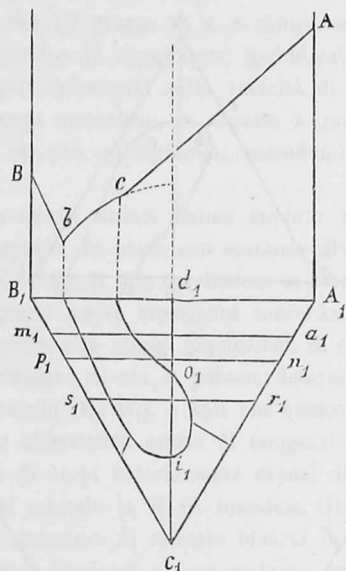


FIG. 2.

$C_1 d_1$  il punto  $o_1$  avrà una temperatura inferiore a quella di scomposizione del composto (punto  $n$  fig. 1) allora tutte le altre sezioni parallele ad  $n_1 o_1 p_1$  dalla parte di  $C_1$  e che tagliano la superficie di cristallizzazione del composto, dovranno mostrare nella curva del composto un massimo corrispondente alla sua composizione quantitativa.

Teoricamente il massimo è effettuabile tutte le volte che  $o_1$  non coincide col punto  $z_1$  (che si può anche considerare come il punto eutettico fra C ed il composto d'addizione, qualora si prenda in esame non più il sistema ternario A B C, ma quello binario — C e composto — a cui il ternario può dare diede origine); praticamente occorre invece che i due punti  $o_1 z_1$  siano alquanto distanti, anzi quanto più saranno distanti tanto più sarà facile l'esperienza relativa.

Le condizioni migliori per l'esperienza sono quelle in cui C, oltre rispondere alle qualità esposte prima, abbassi di molto la temperatura di soli-

dificazione di A e di B e che i punti eutettici dei tre sistemi binari — AC; BC; C e prodotto d'addizione — siano vicini a C.

Meglio che le parole valgono le figure 3-4-5 a mettere in rilievo i casi in cui è sperimentalmente effettuabile il massimo nella curva di un composto. In tutte, il campo *a b c d* corrisponde a quello di separazione del prodotto d'addizione come fase solida: in esse è ammesso per semplicità che

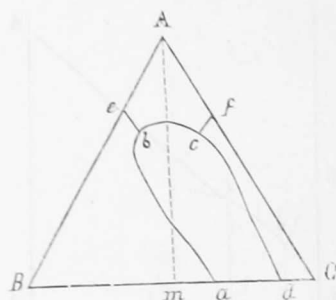


FIG. 3.

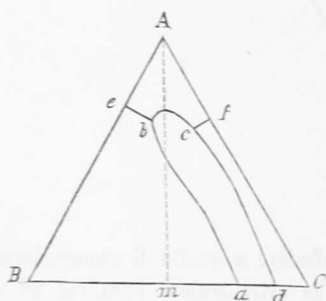


FIG. 4.

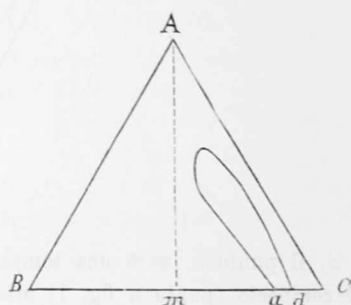


FIG. 5.

il prodotto d'addizione risulti da una molecola di A e una di B. Nella 3 il massimo è facilmente effettuabile sperimentalmente; nella 4 difficilmente; nella 5 evidentemente è impossibile a raggiungerli.

Naturalmente, se il prodotto d'addizione fra due sostanze avesse un'altra composizione o se fra le due sostanze A e B prese da sole si formasse più di un composto, di cui uno instabile, e se ne volesse stabilire con questo metodo la composizione quantitativa, allora evidentemente la questione si complicherebbe. Non è qui però il caso di discutere le combinazioni possibili.

Vedremo in una prossima Nota come l'esperienza confermi la teoria.