

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

*Riduzione del dichetone.*

La sostanza venne sciolta in acido acetico glaciale, nel qual solvente passò con colorazione gialla; poscia vi aggiunsi a piccole porzioni polvere di zinco. Immediatamente il colore della soluzione divenne rosso e quando la colorazione non si intensificò ulteriormente si filtrò. Per aggiunta di acqua il liquido lasciò separare un prodotto rosso che raccolto su filtro e lavato con acqua, dopo averlo seccato all'aria, venne cristallizzato o dal benzolo o dall'acido acetico.

Si ebbe così in aghetti rossi splendenti, che fondono a 195°, e che per lieve aumento di temperatura sublimano inalterati; sono solubilissimi in fenolo, e con acido cloridrico o solforico concentrato danno sali intensamente colorati in azzurro. Impiegando però acido nitrico dapprima si forma il sale; ma subito si ha sviluppo di vapori nitrosi, e si rigenera il dichetone.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{14}N_2O$ .

	Trovato	Calcolato
C	81,90	81,98
H	4,51	4,35
N	8,70	8,64

Continuerò lo studio di queste trasformazioni.

*Chimica. — Sulla fabbricazione della ghisa malleabile* (1).

Nota di F. GIOLITTI, F. CARNEVALI e G. GHERARDI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un interessante lavoro sul processo di affinazione della ghisa solida, pubblicato alcuni mesi or sono (2), il prof. Wüst di Aachen osserva giustamente come ben poco sia noto finora intorno all'importante processo largamente applicato nell'industria per la fabbricazione della così detta ghisa malleabile.

Ora, avendo avuto occasione negli ultimi due anni di studiare con cura tale processo appunto nelle condizioni nelle quali è applicato nell'industria, nè parendoci del tutto giustificate alcune delle deduzioni e delle ipotesi del Wüst, crediamo opportuno far conoscere i risultati delle nostre osservazioni.

A tale scopo — a fine di evitare inutili ripetizioni — citiamo soltanto alcuni esempi, scegliendo, fra i numerosissimi casi studiati, quelli che si riferiscono ad esperienze eseguite in condizioni meglio definite di quanto non avvenga abitualmente nella pratica.

(1) Ricerche eseguite nell'Officina Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C., e nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) F. Wüst, *Ueber die Theorie des Glühfrischens*. Metallurgie. V (1908), pp. 7-12.

La ghisa adoperata nelle esperienze che qui riferiamo era una ghisa bianca Lorn, in pani delle solite dimensioni: il fotogramma 6 (al quale ci dovremo in seguito riferire) rappresenta, ai  $\frac{2}{3}$  della grandezza naturale, la sezione, normale all'asse, di uno di tali pani.

La composizione della ghisa variava, da pane a pane, entro i limiti qui sotto indicati:

Carbonio combinato . . . . .	fra	2,92 %	e	3,64 %
Grafite . . . . .	"	0,00	e	0,10
Silicio . . . . .	"	0,11	e	0,23
Manganese . . . . .	"	0,03	e	0,18
Fosforo . . . . .	"	tr.	e	0,05
Zolfo . . . . .	"	tr.	e	0,01

Indicheremo l'analisi precisa nei casi in cui essa presenti interesse.

Eseguimmo l'affinazione operando direttamente sui pani di ghisa, dopo averne accuratamente ripulita la superficie. I pezzi di ghisa erano immersi in una miscela, a parti eguali, di ossido delle battiture e di ossido ferrico staccato da tornitura di acciaio esposta a lungo alle intemperie. Gli ossidi polverizzati, mescolati intimamente e compressi con cura attorno ai pani di ghisa, erano contenuti in cassette di lamiera d'acciaio in forma di parallelepipedi, di cm.  $40 \times 30 \times 50$  di lato. Nelle esperienze che qui riferiamo, scaldammo le cassette nella camera inferiore di un forno a carbone a ritorno di fiamma, esistente a Cornigliano Ligure nelle officine Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C. Mentre nelle camere superiori di quel forno (adoperate per la ricottura delle lamiere di ottone) la temperatura non supera i  $700^\circ$ , nella camera inferiore essa raggiunge normalmente i  $1000^\circ$ .

Ci proponemmo, prima di tutto, di determinare in qual modo varii la concentrazione del carbonio nelle ghise affinate, a mano a mano che si procede verso l'interno della massa metallica. A tal fine tagliammo, secondo due piani paralleli, normali all'asse dei piani di ghisa affinata, dei pezzi dei pani stessi, dello spessore di circa 12 mm. Avendo avuto cura di scegliere dei pani aventi una faccia ben piana, ottenemmo in tal modo delle « formelle » piatte con orlo rettilineo, così che ne fu facile piallare quest'orlo in modo da asportarne strati successivi dello spessore voluto. Nel materiale dei vari strati, così ottenuto, determinammo il carbonio totale per pesata, col metodo di Särnström.

Da un primo pane, affinato nel modo sopra descritto durante 24 ore, asportammo un primo strato di circa mezzo millimetro, e poi quattro

strati successivi dello spessore di *un* millimetro, nei quali troviamo le seguenti quantità di carbonio:

1° strato (esterno) . . . . .	C	0,77 %
2° " . . . . .	"	1,15
3° " . . . . .	"	1,82
4° " . . . . .	"	1,98
<i>nel centro del pane</i> . . . . .		" 2,45 %

Da un secondo pane, affinato nello stesso modo durante 72 ore, asportammo (dopo un primo strato di mezzo millimetro) *nove* strati successivi, dello spessore di *un* millimetro: eccettuato il settimo che tagliammo dello spessore di  $\frac{3}{4}$  di millimetro. La seguente tabella contiene i risultati di otto determinazioni di carbonio totale per questo secondo caso:

1° strato (esterno) (spesso 1 mm.) . . . . .	C %	0,23 %
2° " . . . . .	" 1 "	0,46
3° " . . . . .	" 1 "	0,84
4° " . . . . .	" 1 "	0,95
5° " . . . . .	" 1 "	1,36
6° " . . . . .	" 1 "	1,50
7° " . . . . .	" 0,75 "	1,65
8° " . . . . .	" 1 "	—
9° " . . . . .	" 1 "	2,06
<i>nel centro del pane</i> . . . . .		" 2,42 %

I dati delle due tabelle precedenti sono rappresentati graficamente dalle curve della fig. 1, nelle quali i numeri corrispondenti alle ascisse rappresentano, in millimetri, la *profondità* degli strati analizzati, mentre le ordinate sono proporzionali alle corrispondenti concentrazioni del carbonio (<sup>1</sup>). Come già facemmo altra volta (<sup>2</sup>), consideriamo il valore trovato per la concentrazione del carbonio in ciascuno degli strati analizzati, come valore medio della concentrazione stessa nello strato: riferiamo quindi tal valore alla profondità corrispondente alla superficie mediana dello strato stesso. È evidentemente questo il mezzo per ottenere i risultati più prossimi al vero, poichè (come risulta anche in modo evidente dall'esame di tutti i fotogrammi qui

(<sup>1</sup>) Le deformazioni di queste curve potrebbero far nascere dei dubbi sull'esattezza delle determinazioni di carbonio. Ma gli errori di analisi sono da escludersi, poichè molte delle determinazioni, ripetute più volte, diedero sempre gli stessi risultati.

Del resto vedremo più avanti che l'esame microscopico conferma completamente i nostri risultati analitici.

Infine, un analogo andamento delle curve di concentrazione del carbonio si ritrova negli acciai cementati. (V. più avanti).

(<sup>2</sup>) Gazz. Chim. It., XXXVIII, II, pag. 328.

uniti), la variazione di concentrazione del carbonio nei vari strati è — in generale — graduale ed uniforme.

La curva A — corrispondente alla ghisa affinata durante 24 ore — deve cominciare nel punto O, poichè l'esame microscopico dimostra che, in questo caso, la perlite si estende — sebbene in piccolissima quantità — fino all'estremo orlo della sezione del pane, e che, perciò, anche l'ultimo strato superficiale contiene piccole quantità di carbonio.

La curva B (ghisa affinata durante 72 ore) deve invece cominciare soltanto in P, all'ascissa corrispondente a circa 0,3 mm. di profondità. Infatti

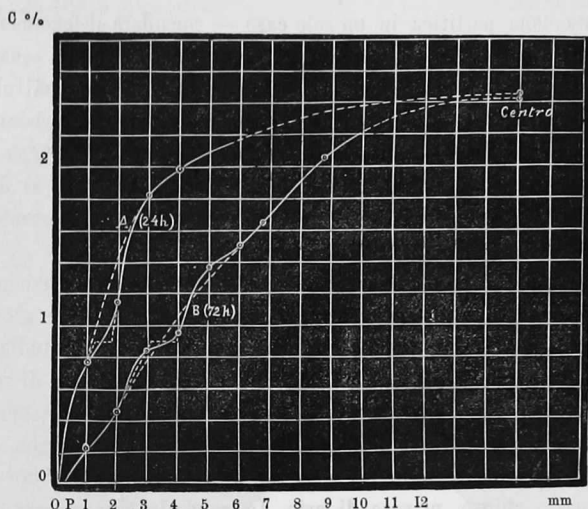


Fig. 1.

l'esame microscopico della sezione di un pane di questa ghisa (fotogr. 1, tav. I, ingrand. 80 diam.) mostra chiaramente la presenza di uno strato esterno dello spessore di circa 0,3 mm., costituito da ferrite pura; e, quindi, privo di carbonio.

Ciò posto, si nota subito il fatto che, per le concentrazioni prossime a 0,9% di carbonio — corrispondenti rispettivamente alle profondità di mm. 1,5 e 3,5 — le due curve A e B ascendono meno rapidamente che non per le concentrazioni precedenti o seguenti tale valore. In altre parole: la variazione della concentrazione del carbonio col variare della profondità, diminuisce per i valori di tale concentrazione prossimi immediatamente a quello corrispondente alla perlite.

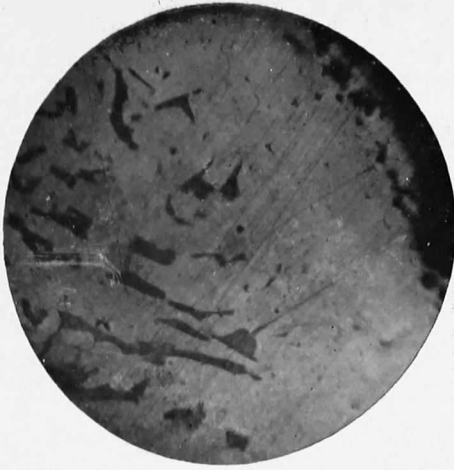
L'esame microscopico conferma e definisce meglio questo fatto, che — come fra breve vedremo — è del tutto generale.

Basta, infatti, esaminare il fotogramma 8 (tav. II, ingrand. 20 diam. attaccato colla soluzione amilica di acido nitrico al 4%) rappresentante la zona esterna di una ghisa affinata durante 48 ore. Si vede ben chiaramente come alla zona esterna di acciaio ipoeutectico — nella quale la concentrazione del carbonio cresce gradualmente col crescere della profondità — segue una zona di perlite pura. In questa zona, dello spessore di circa 1,5 mm., la concentrazione del carbonio deve dunque essere costante e uguale a 0,9%. Alla zona di perlite segue poi la zona contenente — accanto alla perlite stessa — quantità di cementite (e, quindi, di carbonio) crescenti col crescere della profondità. Orbene, mentre il prof. Wüst <sup>(1)</sup> — avendo notata la presenza di questa zona perlitica in un solo caso — considera il fenomeno come accidentale, noi crediamo di poter affermare che la presenza della zona eutectica sia un fenomeno del tutto generale che si presenta ogni qualvolta una lega di ferro e carbonio — nella quale la concentrazione del carbonio varia nei diversi punti di uno stesso pezzo, da valori inferiori al 0,9% a valori superiori a questo — sia lasciata raffreddare lentamente fino al di sotto di 700° C. Così, ad esempio, il fenomeno si presenta anche costantemente negli acciai cementati.

Crediamo, poi, che del fenomeno si possa dare una spiegazione assai semplice — della quale fra breve parleremo — senza ricorrere all'ipotesi, tutt'altro che soddisfacente, proposta dal prof. Wüst. Il Wüst studia, fra le altre cose, le variazioni di composizione della miscela di ossido di carbonio e anidride carbonica che si forma per azione dell'ossigeno dell'ossido ferrico (agente affinatori) sul carbonio della ghisa da affinarsi, quando ossido e ghisa vengono riscaldati l'uno accanto all'altra ad alta temperatura (800°-1000°) nello stesso spazio chiuso, privato di aria. In generale egli osserva che, col procedere dell'affinazione, la proporzione dell'anidride carbonica diminuisce costantemente: ciò che del resto è ben naturale, poichè l'affinazione è dovuta in questo caso appunto all'azione ossidante dell'anidride carbonica sul carbonio della ghisa. Ma avendo osservato, in un'esperienza, della durata complessiva di 110 ore, che ad un certo punto la proporzione dell'anidride carbonica, invece di abbassarsi continuamente, si era elevata per alcune ore, per tornare ad abbassarsi poi regolarmente, egli ne conchiude senz'altro che a questo punto il processo dell'affinazione deve essersi invertito, diventando una vera cementazione: l'ossido di carbonio deve aver agito da carburante (secondo la nota reazione) sul ferro decarburato durante la fase precedente. A conferma di questa ipotesi, il prof. Wüst riproduce la fotografia della sezione di uno dei cilindretti di ghisa affinata in questa esperienza, e nella quale appare evidente un anello perlitico scuro compreso fra un orlo esterno formato di ferrite e perlite, e la zona interna contenente carbonio di ricottura.

(<sup>1</sup>) Loc. cit.

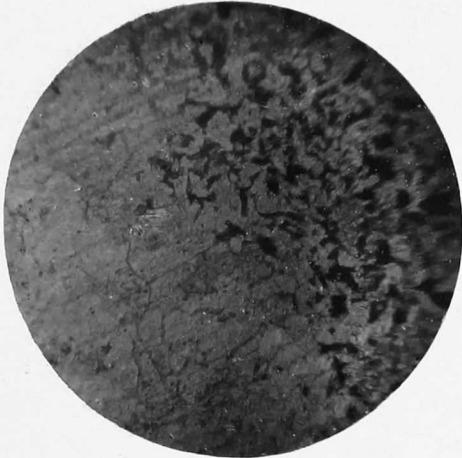




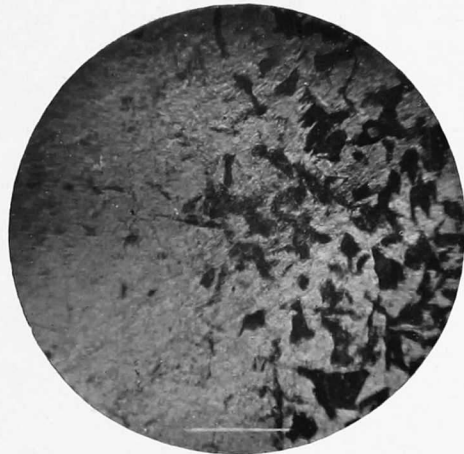
1



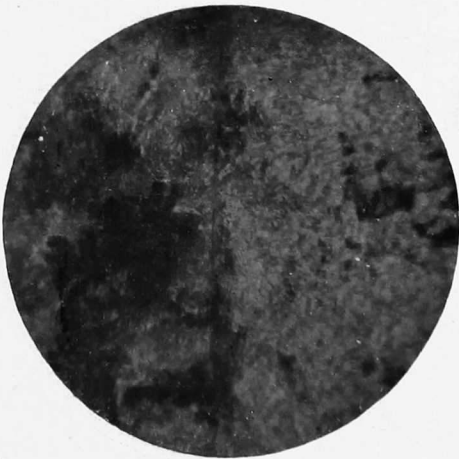
2



3



4



5



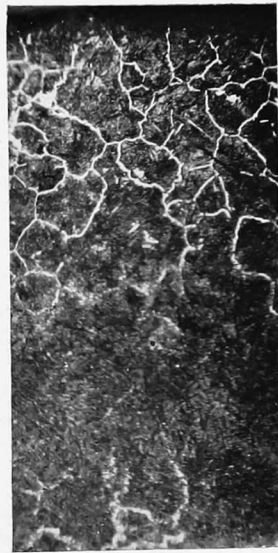
6



7



8



9



e ferrite: anello che egli ammette essere più carburato che non le due zone contigue, e che sarebbe dovuto appunto alla temporanea azione cementante dell'ossido carbonio, per « inversione » del processo di affinazione.

Non insistiamo sulla evidente improbabilità dell'inversione di un processo che si compie necessariamente per la *graduale* modificazione delle condizioni di equilibrio fra l'ossido di ferro, la miscela gassosa ed il carbonio della ghisa. Infatti, tale modificazione è dovuta alla diffusione dei due gas nella ghisa, e alla migrazione, nella ghisa stessa, della porzione del carbonio che vi è contenuta allo stato di soluzione: nè i due fenomeni — che si compiono solo per differenza di concentrazione — sono suscettibili di inversione, non potendo procedere se non dai punti di maggior concentrazione a quelli di concentrazione minore: e, cioè, dall'interno all'esterno per carbonio disciolto, e dall'esterno all'interno per gas. Non ci pare quindi attendibile l'ipotesi del Wüst che « la proporzione dell'ossido di carbonio si sia tanto elevata nella « miscela gassosa, che questa non possa più agire come ossidante sulla ghisa, « nè mantenersi neutra rispetto ad essa, ma debba esercitarvi un'azione carburante, dovuta al carbonio che si libera per la decomposizione dell'ossido « di carbonio, secondo l'equazione . . . ecc. ».

Come si potrebbe esser giunti ad una vera soprassaturazione, corrispondente ad un equilibrio metastabile, per mezzo di una serie di stati di equilibrio stabile, completo, quali sono quelli che si verificano nel sistema gassoso considerato? Inoltre, poi, ci pare che questa carburazione — qualora avesse potuto aver luogo — avrebbe dovuto verificarsi all'estremo orlo della sezione della ghisa, e non ad una certa profondità, come mostra la fotografia riprodotta dal prof. Wüst, secondo l'interpretazione da lui datane.

Avremo fra breve occasione di esporre un modo di interpretare questi fenomeni, che a nostro parere deve sostituirsi all'ipotesi del Wüst.

Alcuni fotogrammi della Tav. I e II si riferiscono alla seconda parte della presente Nota, parte che verrà pubblicata nel prossimo fascicolo dei Rendiconti.