

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

la formazione del fosfomolibdato ammonico in una soluzione, quando questa contenga quantità sufficienti di acido nitrico;

2°) Che una precipitazione quantitativa dell'acido fosforico col molibdato ammonico è possibile anche quando nella soluzione che si assaggia non vi sia dell'acido nitrico, e ciò per sola azione di alcuni acidi organici, purchè esistano determinate proporzioni fra gli acidi organici stessi ed il reattivo precipitante.

3°) Che, contrariamente a quanto sostiene Hundeshagen, l'acido ossalico non scioglie il fosfomolibdato che con grande difficoltà a caldo e quando si impieghino soluzioni molto concentrate; che l'acido tartarico in soluzione diluita non ha alcuna influenza sul precipitato ed in soluzione concentrata non ingenera essenzialmente che fenomeni di riduzione.

4°) Che i composti organici, che si formano fra acido molibdico e forse acido fosforico da una parte ed acidi organici dall'altra sono abbastanza stabili; essi devono essere a costituzione chimica non ionogena in linea generale, o, se lo sono, complessi a prodotto di solubilità superiore a quello del fosfomolibdato ammonico.

5°) Che il radicale base assai probabilmente non esercita influenza alcuna sulla natura e costituzione del complesso organico, perchè sia operando sopra soluzioni di fosfato di sodio che sopra soluzioni di fosfato di calcio si ottengono sempre i medesimi risultati.

Chimica. — *Il sistema ternario rame-antimonio-bismuto.* Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Le leghe ternarie di rame, antimonio e bismuto non sono state finora oggetto di ricerche; sono invece state studiate le leghe binarie di rame-antimonio, rame-bismuto, antimonio-bismuto, che costituiscono i tre sistemi binari contenuti nel ternario rame, antimonio, bismuto. I diagrammi di stato dei tre sistemi binari non sono però noti tutti e tre con la precisione che è necessaria per lo studio del sistema ternario, e noi abbiamo dovuto perciò eseguire delle esperienze per completare la conoscenza di essi prima di passare allo studio di questo.

In questa prima Nota incominceremo quindi con l'espone le esperienze riguardanti i sistemi binari, per descrivere poi in Note successive quelle sul sistema ternario.

SISTEMI BINARI.

Del sistema rame-bismuto si sono occupati Roland-Gosselin⁽¹⁾, Heycock e Neville⁽²⁾, e recentemente Jeromin⁽³⁾, il quale ha stabilito per esso il

(¹) Bull. Soc. d'Encoura. [5] 1, 1310 (1896).

(²) Phil. Trans., 189 A, 25 (1897).

(³) Z. f. An. Ch. 55, 412 (1907).

Il diagramma di H. e T. rappresenta però l'andamento della cristallizzazione nelle condizioni ordinarie di raffreddamento, e quindi non si può dire fino a che punto esso corrisponda a stati veri di equilibrio. Resta ancora a stabilirsi se, in condizioni diverse di raffreddamento, antimonio e bismuto sian capaci di dare una serie continua di cristalli misti. Per decidere questo abbiamo preparate delle leghe con un contenuto di Bi variabile dal 50 all' 80 % e le abbiamo mantenute in un forno elettrico a resistenza di nichel ad una temperatura di circa 330° per un tempo variabile dai cinque ai dieci giorni. Si cercava a questo modo di far compiere la diffu-



FIG. 3.

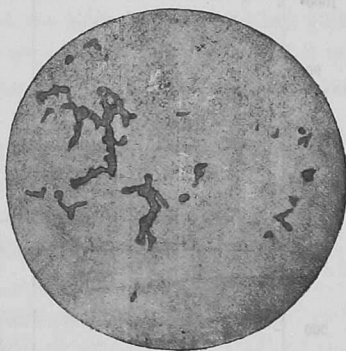


FIG. 4.

sione del bismuto nei cristalli misti ricchi di antimonio. Le leghe così preparate sono state esaminate al microscopio dopo averle attaccate con una soluzione di cloruro di rame ammoniacale. Esse presentano un aspetto quasi del tutto omogeneo; la diffusione cioè ha avuto modo di compiersi, ed esse son costituite nella quasi totalità della loro massa da una unica soluzione solida.

La fig. 3 rappresenta una lega all' 80 % di bismuto lasciata solidificare nelle condizioni ordinarie di raffreddamento; la fig. 4 rappresenta invece la struttura della stessa lega esposta dieci giorni a una temperatura di 320°-330°. Nel primo caso si vedono nella lega due costituenti, i cristalli misti chiari ricchi di antimonio, e i cristalli misti scuri ricchi di bismuto; nel secondo caso invece uno dei componenti è quasi completamente scomparso, e la lega risulta quasi tutta costituita da una sola soluzione solida.

Queste esperienze perciò portano a concludere che antimonio e bismuto formano una serie continua di cristalli misti, e che quindi con una sufficiente lentezza di raffreddamento sparirebbero nel diagramma di H. e T. gli arresti alla temperatura di fusione del bismuto.

Più complicato dei due diagrammi sopra ricordati è quello delle leghe di rame e antimonio. Queste sono state studiate da Le Chatelier ⁽¹⁾, Charpy ⁽²⁾, Stead ⁽³⁾, e Baikow ⁽⁴⁾, il quale ultimo ne ha descritto il diagramma di stato. Però il diagramma del Baikow non è completo; mancano in esso alcune indicazioni che sono fra quelle che maggiormente interessano nel caso nostro. Le esperienze di detto autore si estendono da leghe al 90 %, fino a leghe al 30 % di antimonio: egli ha lasciato indeciso se Sb si separa puro lungo AB (fig. 5) e quindi l'orizzontale eutettica si prolunga fino ad

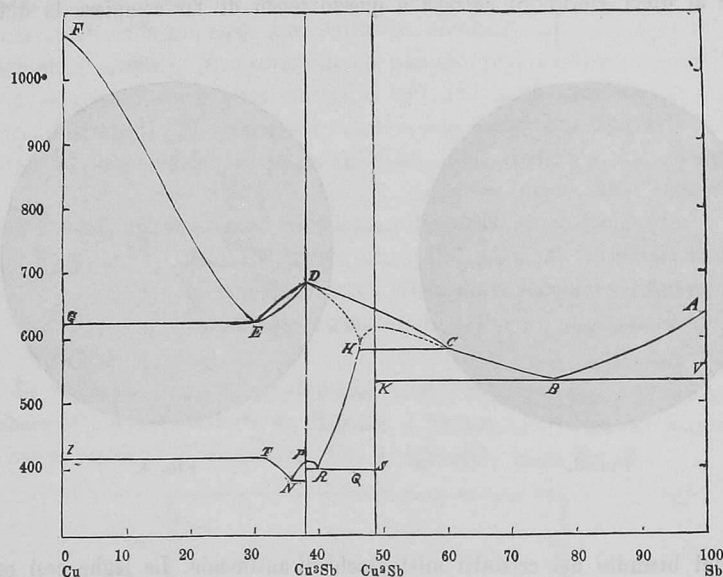


FIG. 5.

incontrare la composizione dell'Sb puro, come anche se Cu si separa puro lungo FE e quindi anche l'altro eutettico si annulla al Cu puro. Egli perciò ha soltanto tratteggiate nel suo diagramma queste due orizzontali eutettiche.

Era quindi interessante per noi il decidere se l'antimonio e il rame cristallizzano puri o sotto forma di cristalli misti, perchè in quest'ultima eventualità avremmo dovuto prendere in considerazione anche la possibilità di formazione di cristalli misti ternari di rame, antimonio e bismuto.

Nel diagramma del Baikow manca pure la curva che dà la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le leghe fuse lungo la DE.

(¹) C. R., 120, 835.

(²) C. R., 124, 957.

(³) J. Soc. Chem. Ind., 17, 1111.

(⁴) Giornale della Soc. russa di chim.-fisica, 36, 111.

Bornemann (1) ha cercato di completare il diagramma di Baikow utilizzando alcune esperienze di Hiorns (2); ma questi ha determinato solo i punti iniziali di solidificazione delle leghe, in maniera che anche il diagramma che dà il Bornemann presenta le stesse incertezze di quello del Baikow.

Abbiamo perciò determinate le curve di raffreddamento di alcune leghe per colmare queste lacune.

Le esperienze in queste leghe binarie, come pure in tutte le ternarie di cui parleremo in seguito, sono state sempre fatte allo stesso modo. Si pesava sempre uno stesso peso, 50 grammi, di miscuglio dei metalli, e questo veniva fuso in crogiuolo di porcellana sotto un abbondante strato di carbone per evitare ogni ossidazione. L'operazione si faceva in un forno elettrico a resistenza di nichel. Per la lettura delle temperature sul galvanometro Siemens, si adoperò una pinza termoelettrica Pt, Pt Rh di 0.2 mm. di diametro, i capi liberi della quale erano tenuti nel ghiaccio. Le letture si facevano di 15 in 15 secondi.

Le indicazioni del galvanometro sono state corrette determinando i punti di fusione di Cu(1084°), Ag(961°), Sb(630°), Bi(269°).

I metalli adoperati erano della casa Kahlbaum.

Riportiamo qui i risultati delle nostre esperienze:

| N. d'ordine delle leghe | Composizione in per cento in peso | | Temp. di inizio di solidificazione | Temp. di arresto eutettico | Tempi di fermata eutettica |
|-------------------------|-----------------------------------|-------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Cu | Sb | | | |
| 12 | 6,14 | 93,86 | 577° | 528° | 150'' |
| 13 | 3,07 | 96,93 | 596 | 528 | 100 |
| 14 | 1,54 | 98,46 | 604 | 526 | 60 |

| N. d'ordine delle leghe | Composizione in per cento in peso | | Temp. di inizio di solidificazione | Temper. della fine della solidificazione | Temp. di arresto eutettico | Tempi di fermata eutettica | Temp. di trasformazione |
|-------------------------|-----------------------------------|----|------------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | Cu | Sb | | | | | |
| 14a | 62 | 38 | 670° | 664° | — | — | 405° |
| 15 | 66 | 34 | 640 | 630° | — | — | 400 |
| 16 | 68 | 32 | 630 | — | — | — | 420 |
| 17 | 80 | 20 | 830 | — | 620° | 140'' | 420 |
| 18 | 90 | 10 | 993 | — | 622 | 80 | 420 |
| 19 | 94 | 6 | 1010 | — | 622 | 40 | — |

(1) Metall. 6 327 (1909).

(2) J. Soc. Chem. Ind. 25 616 (1906).

Questi dati ci permettono di completare il diagramma del Baikow, il quale viene così ad assumere l'aspetto della fig. 5.

L'orizzontale eutettica KB si prolunga sino a V all'antimonio, e l'orizzontale EG sino al rame, almeno praticamente per quel che può a noi interessare nel caso presente.

La fig. 6 riproduce la fotografia di una lega al 98,46 % di antimonio attaccata con acqua regia diluita. Si vedono nettamente i cristalli primari di antimonio accanto all'eutettico $Sb + Cu_2Sb$. Anche i due componenti dell'eutettico sono messi bene in evidenza: i cristalli oscuri di Cu_2Sb e quelli chiari di Sb. Dai tempi di fermata eutettica delle leghe al 94, 97 e 98,46 % di antimonio si ricava per interpolazione che l'orizzontale eutettica va a finire all'antimonio.

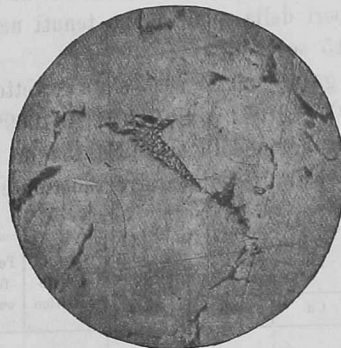


FIG. 6.

Anche dalla parte del rame dai tempi di arresto eutettico si ricava per interpolazione che la fermata si annulla all'incirca in corrispondenza del rame⁽¹⁾.

Ora, sebbene da misure di conducibilità sia stato dedotto⁽²⁾ che Cu scioglie Sb allo stato solido, lo Stead (loc. cit.), che ha cercato di stabilire fino a che concentrazione è possibile la formazione di soluzione solida, ha trovato che solo ad una concentrazione del 0,2 % di antimonio la massima parte di questo si separa sotto forma di soluzione solida. Nel caso nostro perciò noi possiamo assumere senz'altro come fasi solide separantisi lungo AB e lungo EF rispettivamente antimonio puro e rame puro, perchè la capacità dell'antimonio ad assumere rame in soluzione solida nell'un caso, e quella del rame ad assumere antimonio nell'altro, pur esistendo, sono certo molto limitate, ed esse non influiscono essenzialmente sulle discussioni che passeremo a fare nelle note successive.

⁽¹⁾ Microfotografie di questo campo sono state pubblicate da Stead (loc. cit.), e da Hiorns (loc. cit.).

⁽²⁾ Gürtler, Z. f. An. Ch. 51 396 (1906).