

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Ricerche sul sistema ternario rame-antimonio-bismuto*⁽¹⁾. Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Considerando la fig. 10 che abbiamo qui riprodotta, possiamo renderci conto del modo come procede la cristallizzazione delle leghe appartenenti ai diversi campi del nostro sistema ternario.

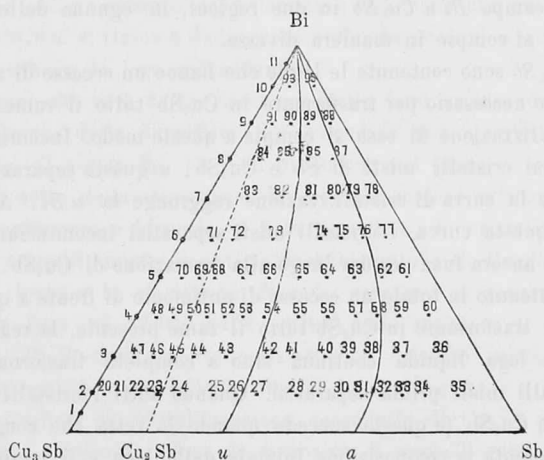


FIG. 10.

Nel campo *Sb a Bi* le leghe incominciano a solidificare separando cristalli misti di antimonio e bismuto, e la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie di separazione primaria fino all'incontro della *a Bi*. Appena essa tocca la *a Bi*, dalla lega fusa incomincia a solidificare anche Cu_3Sb , e la lega si sposta lungo la *a Bi* fino a che si è tutta solidificata. Le curve di raffreddamento delle leghe di questa regione presentano perciò due gomiti, uno in corrispondenza dell'inizio della separazione primaria, e uno della secondaria. Però noi abbiamo visto che nelle leghe di antimonio e bismuto, per la lentezza con cui si stabilisce l'equilibrio fra soluzione solida e lega liquida, le leghe con un contenuto di Bi superiore al 30 % presentano una fermata in corrispondenza della temperatura di fusione del Bi. Perciò anche in queste leghe ternarie, oltre ai due gomiti, si trova un arresto al punto di

(1) V. questi Rend. 19, 1° sem., pag. 835; 2° sem., pp. 69 e 197 (1910).

fusione del Bi tutte le volte che la velocità di raffreddamento non permette la formazione di una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nel campo $auBi$ la solidificazione incomincia con la separazione di cristalli di Cu_2Sb : la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie $auBi$ fino all'incontro della aBi , dove dalla lega incominciano a cristallizzare anche cristalli misti di antimonio e bismuto. Perciò, come nel campo precedente, anche qui le curve di raffreddamento presentano due gomiti, ed eventualmente una fermata alla temperatura di fusione del bismuto, quando non si separa una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nella fig. 10 è anche tratteggiata una retta: la Cu_2Sb-Bi , che congiunge con Bi il punto corrispondente alla composizione di Cu_2Sb . Questa retta divide il campo $Bi u Cu_2Sb$ in due regioni, in ognuna delle quali la cristallizzazione si compie in maniera diversa.

In $u Bi Cu_2Sb$ sono contenute le leghe che hanno un eccesso di antimonio rispetto a quello necessario per trasformare in Cu_2Sb tutto il rame presente. Perciò la cristallizzazione di esse si compie a questo modo. Incominciano da prima a separarsi cristalli misti di Sb e Cu_3Sb , e questa separazione continua fino a che la curva di cristallizzazione raggiunge la uBi . Appena la lega raggiunge questa curva, i cristalli misti separatasi incominciano a reagire con la lega ancora fusa per dar luogo alla formazione di Cu_2Sb . Siccome nella lega è contenuto in totale un eccesso di antimonio di fronte a quello che è necessario per trasformare in Cu_2Sb tutto il rame presente, la reazione tra cristalli misti e lega liquida continua sino a completa trasformazione in Cu_2Sb dei cristalli misti prima separatasi. Quando tutti i cristalli misti si son trasformati in Cu_2Sb (e questo succede quando la retta che congiunge il punto che rappresenta la composizione iniziale della lega e il punto che dà la composizione della porzione di lega ancora fusa, se prolungata, va a passare per il punto che rappresenta la composizione di Cu_2Sb), la lega abbandona la curva limite uBi , passa nel campo $uaBi$ che corrisponde a separazione primaria di Cu_2Sb , lo attraversa fino ad incontrare la curva limite aBi e lungo questa finisce di solidificare. Le curve di raffreddamento di queste leghe presentano perciò un primo gomito in corrispondenza della separazione primaria di cristalli misti, un secondo in corrispondenza dell'incontro della uBi , un terzo in corrispondenza della aBi , e, tenendo conto della forma speciale del diagramma Bi-Sb, eventualmente anche un arresto alla temperatura di fusione del bismuto.

Le leghe del campo $Cu_2Sb Bi Cu_3Sb$ cristallizzano in un modo meno complicato. Esse contengono un difetto di Sb rispetto alla composizione di Cu_2Sb ; perciò esse arrivano tutte sulla uBi a una temperatura più o meno elevata, a seconda della quantità di Sb presente nella lega, — perchè il contenuto in Sb dei cristalli misti di Sb e Cu_3Sb varia con la temperatura da un massimo fino alla composizione di Cu_3Sb puro —, e continuano a spo-

starsi lungo la uBi senza mai abbandonarla sino a che alla fine di essa in Bi si completa la solidificazione. Le curve di raffreddamento presentano qui due gomiti e una fermata.

In realtà però occorre dire che l'esistenza di una lacuna di miscibilità allo stato liquido complica un po' le cose nei campi di concentrazione che essa interessa. Le leghe che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi, di cui uno va successivamente scomparendo, dovrebbero presentare lungo le curve di raffreddamento indizi del passaggio del sistema da bivalente a monovariante quando si formano due strati liquidi, e da monovariante di nuovo a bivalente quando uno dei due strati liquidi scompare. Però l'andamento della superficie di separazione nelle vicinanze della lacuna è così piano che sulle curve di raffreddamento non si riesce a distinguere nulla che accenni a queste trasformazioni che subisce la lega raffreddantesi.

Da quel che si è detto, riesce ora facile farsi un'idea della posizione e della estensione delle superficie dei secondi e terzi gomiti nel diagramma nello spazio di cui la fig. 10 è la proiezione sul piano.

Al di sotto della superficie di cristallizzazione primaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto vi è la superficie di cristallizzazione secondaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto e di Cu_2Sb . Questa è una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio aBi e sull'altra che nel piano $Bi-Sb-t$ dà la composizione dei cristalli misti di antimonio e bismuto in equilibrio con le leghe liquide lungo la aBi .

La superficie di cristallizzazione secondaria di Cu_2Sb e cristalli misti di antimonio e bismuto, dopo la primaria di cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb nel campo $Bi u Cu_2Sb$, e di Cu_2Sb in $auBi$, è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sull'asse verticale innalzato dal punto del lato Cu_3Sb-Sb corrispondente alla composizione di Cu_2Sb e sulla curva nello spazio aBi .

La superficie di formazione di Cu_2Sb da cristalli misti e lega liquida è invece una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio uBi e sulla curva HR che sta nel piano $Cu-Sb-t$ (fig. 5) ad indicare la variazione che la composizione dei cristalli misti subisce coll'abbassarsi della temperatura.

Oltre queste un'altra ancora ve n'ha, ed è quella che dà le temperature a cui le leghe contenute nel campo $Cu_2Sb Bi u$ abbandonano la curva limite uBi . Questa è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice lungo la uBi e l'asse Cu_2Sb-t , al solito parallelamente alla base. Le temperature corrispondenti a questa superficie non abbiamo però potuto ricavarle dalle curve di raffreddamento.

Le leghe binarie di Cu e Sb fra le concentrazioni corrispondenti a Cu_3Sb e Cu_2Sb subiscono una trasformazione verso circa 400° . Questa stessa trasformazione si incontra in tutto il sistema ternario nelle leghe in cui il rapporto fra Cu e Sb corrisponde alle composizioni su indicate. E perciò in tutto il sistema ternario si incontrano temperature di trasformazione tra il



FIG. 14. $\times 62$



FIG. 15. $\times 62$

lato Cu_3Sb -Bi da una parte e la congiungente la composizione di Cu_2Sb con Bi dall'altra.



FIG. 16. $\times 125$



FIG. 17. $\times 62$

L'esame microscopico delle leghe ha pienamente confermato le deduzioni ricavate dall'analisi termica.

La fig. 14 riproduce la microfotografia della lega 33 del campo *Sb a Bi*: nella massa omogenea dei cristalli misti di antimonio e bismuto si vedono i cristalli di Cu_2Sb separatisi secondariamente.

La fig. 15 è della lega 78 dello stesso campo: come si vede, nelle condizioni ordinarie di raffreddamento qui non si ha più una soluzione solida omogenea di Sb e Bi.

La fig. 16 è della lega 74 del campo *u Bi a* di separazione primaria di Cu_2Sb : si vedono infatti i grandi cristalli ben formati di Cu_2Sb in mezzo ad una soluzione solida non completamente omogenea.

La fig. 17 è della lega 72 che è nel campo *Cu₂Sb u Bi*, dove cioè ha luogo prima separazione di cristalli misti di Sb e Cu_3Sb , quindi trasformazione di questi in Cu_2Sb e infine separazione primaria di Cu_2Sb . Si vedono perciò



FIG. 18.

× 62

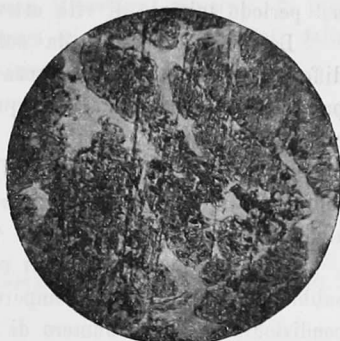


FIG. 19.

× 62

cristalli di Cu_2Sb non ben formati di origine secondaria, e cristalli ben formati di origine primaria.

La fig. 18 è della lega 49 nel campo della lacuna di miscibilità allo stato liquido, e la fig. 19 della lega 51. In quest'ultima si vedono i cristalli misti di Sb e Cu_3Sb diventati eterogenei per la trasformazione subita coll'abbassarsi della temperatura.

Chimica vegetale. — *Sul significato delle mucilagini nella germinazione dei semi* ⁽¹⁾. Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre eravamo occupati in una ricerca, che pubblicheremo tra breve, sull'acido cianidrico nei semi di lino, abbiamo avuto occasione di osservare che in essi la germinazione si compie meno regolarmente, qualora si pongano, prima della semina, a rigonfiare nell'acqua, tenendoveli immersi per alcune ore. Noi abbiamo attribuito questo fatto, che non notammo mai con altri semi, alla perdita della mucilagine la quale, passando in soluzione nell'acqua, impoverisce il seme di questo principio che vi è normalmente

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Università di Bologna.