

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

SISTEMA  $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Cu}-\text{Bi}$  (<sup>1</sup>).

Dopo quanto si è detto per il sistema  $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Sb}-\text{Bi}$  riesce facile comprendere quel che avviene nel sistema  $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Cu}-\text{Bi}$ , meno complicato del precedente.

Diamo nella tabella i risultati delle esperienze eseguite sulle leghe di questo campo, facendo notare che alcune delle temperature iniziali di solidificazione e delle temperature di trasformazione, non le abbiamo potute dedurre dalle curve di raffreddamento.

Numero d'ordine della lega	COMPOSIZIONE IN % IN PESO						Tempe- ratura del 1° gomito	Tempe- ratura del 2° gomito	Tempe- ratura di trasfor- mazione	Tempe- ratura di arresto
	Cu	$\text{Cu}_3\text{Sb}$	Bi	Cu	Sb	Bi				
96	6,00	80,00	14	55,18	30,92	14	638°	—	392°	269°
97	12,00	60,00	28	48,80	23,20	28	635	—	415	269
98	18,00	40,00	42	42,56	15,44	42	654	618°	418	269
99	24,00	20,00	56	36,28	7,72	56	735	617	—	269
100	14,00	80,00	6	63,08	30,92	6	638	—	420	269
101	28,00	60,00	12	64,80	23,20	12	670	620	—	269
102	42,00	40,00	18	66,56	15,44	18	—	618	418	269
103	56,00	20,00	24	68,28	7,62	24	—	617	—	269
104	20,00	24,00	56	34,72	9,28	56	722	618	420	269
105	40,00	18,00	42	51,04	6,96	42	818	617	419	269
106	60,00	12,00	28	67,36	4,64	28	—	619	—	269
107	80,00	6,00	14	83,68	2,32	14	1012	618	—	269
108	5,00	5,00	90	8,06	1,94	90	660	548	—	269
109	6,00	14,00	80	14,58	5,42	80	—	615	420	269
110	14,00	6,00	80	17,68	2,32	80	—	595	—	269
111	10,00	50,00	40	40,68	19,32	40	620	—	415	269
112	30,00	30,00	40	48,40	11,60	40	743	620	418	269
113	50,00	10,00	40	56,20	3,80	40	880	617	—	269
114	10,00	66,00	24	50,60	25,40	24	620	—	418	269
115	20,00	56,00	24	54,36	21,64	24	—	618	415	269
116	60,00	28,00	12	87,18	10,82	12	850	617	416	269
117	80,00	14,00	6	88,59	5,41	6	990	619	—	269

(<sup>1</sup>) Vedi questi Rend., 19, 1° sem., pag. 385; 2° sem., pp. 69, 197, 243 (1910).

Le leghe sono indicate con punti nella fig. 20 la quale rappresenta la proiezione sul piano del diagramma nello spazio che si può costruire con le indicazioni della tabella. I numeri accanto ai punti sono anche qui i numeri d'ordine della tabella.

Come si vede, anche il diagramma reale di questo sistema ha un aspetto diverso da quello dello schema della fig. 4. E questo è dovuto alle caratteristiche dei sistemi binari che lo costituiscono. Rame e bismuto formano un eutettico che praticamente coincide col bismuto,  $Cu_3Sb$  e bismuto formano parimenti un eutettico che coincide pure esso praticamente col bismuto,

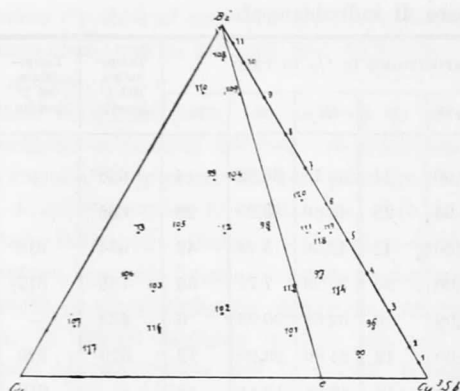


FIG. 20.

e perciò vengono a mancare le curve  $gf$  e  $df$  (fig. 4), la superficie di separazione del bismuto scompare e la  $ef$  si continua fino al bismuto che viene così ad avere praticamente il punto di fusione più basso di tutto il sistema ternario.

Per dare un'idea della forma del diagramma nello spazio abbiamo disegnato anche qui due diagrammi di sezioni servendoci dei valori riportati nella tabella. La fig. 21 rappresenta una sezione parallela all'asse  $Cu_3Sb$  e per disegnarla abbiamo utilizzate anche le leghe 105 e 98 che hanno un contenuto in Bi solo di poco superiore a quello delle leghe di questa sezione; la fig. 22 invece rappresenta una sezione tagliata partendo dal vertice Cu del triangolo.

Si comprende facilmente, da quel che si è detto avanti, come procede la cristallizzazione delle leghe di questo sistema.

Nel campo  $Cu_3Sb$  e  $Bi$  le leghe separano dapprima soluzioni solide di  $Cu$  e  $Cu_3Sb$  e quindi  $Bi$ . Le curve di raffreddamento perciò presentano

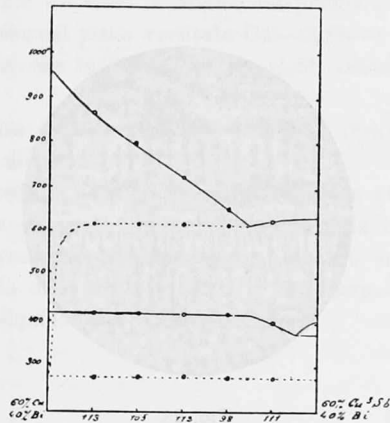


FIG. 21.

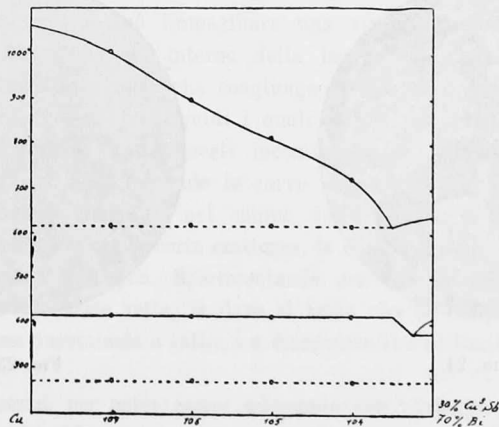


FIG. 22.

un gomito e una fermata. Per le leghe di questo campo che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente per le leghe del campo  $Cu_3Sb$   $Bi$   $Cu_2Sb$  del triangolo  $Cu_3Sb$   $Bi$   $Sb$ .

Nel campo *Cu e Bi* le leghe separano prima *Cu*, e quindi raggiungono la *e Bi* lungo la quale continuano a solidificare finchè in ultimo cristallizza il *Bi*. Le curve di raffreddamento presentano perciò due gomiti e una fermata.



FIG. 23.



FIG. 24.



FIG. 25.

Oltre questi gomiti e queste fermate, come nel sistema precedente, anche qui altri se ne incontrano, dovuti alle trasformazioni che subiscono allo stato solido le leghe di *Cu* e  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ .

La superficie di cristallizzazione secondaria lungo la *e Bi* dopo la primaria di *Cu* è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma lungo la curva *e Bi* nello spazio e la perpendicolare innalzata sul piano del triangolo dal punto *Cu*.

Il piano eutettico orizzontale si estende per tutta la superficie del triangolo.

Le temperature di trasformazione sono contenute sopra una superficie data dallo spostamento — verso l'interno del prisma e parallelamente alla base — delle curve che sul piano verticale  $\text{Cu}-\text{C}_3\text{Sb}-t$  stanno a rappresentare le trasformazioni che le leghe di  $\text{Cu}$  e  $\text{C}_3\text{Sb}$  subiscono durante il raffreddamento.

Per dare un'idea della costituzione di queste leghe riportiamo le microfotografie di tre di esse.

La fig. 23 riproduce la microfotografia della lega 112 nel campo della separazione primaria del rame; la fig. 24 quella della lega 108, pure essa nel campo della separazione primaria di  $\text{Cu}$ , ma con un forte contenuto in  $\text{Bi}$ ; la fig. 25 quella della lega 111 che è nel campo di incompleta miscibilità allo stato liquido.

#### LACUNA DI MISCIBILITÀ ALLO STATO LIQUIDO.

Ci resta ora a parlare della lacuna di miscibilità allo stato liquido <sup>(1)</sup>.

L'analisi termica non dà il mezzo per stabilire i limiti di questa lacuna. Solo in qualche caso si può immaginare una via che potrebbe dare buoni risultati. I miscugli che nell'interno della lacuna di miscibilità sono contenuti lungo una stessa retta che congiunge le composizioni di due liquidi coniugati si scindono in due liquidi i quali hanno per tutti i miscugli la stessa composizione, e perciò questi incominciano a solidificare tutti alla stessa temperatura. Determinando le curve di raffreddamento di un buon numero di miscugli contenuti nel campo della lacuna, si potrebbe perciò arrivare a stabilire con una certa esattezza, la direzione delle rette che congiungono i liquidi coniugati. Sperimentando ora con miscugli che stanno sulla direzione di queste rette, là dove si trova che la temperatura iniziale di solidificazione incomincia a salire o a discendere si è al limite della lacuna di miscibilità.

Questo mezzo, per poter essere adoperato con vantaggio, richiede però che la lacuna sia abbastanza estesa, e che, lungo la curva che la delimita, la temperatura iniziale di solidificazione vari in maniera bene apprezzabile. Nel caso nostro invece la temperatura si abbassa di poco lungo il limite della lacuna, e la miscibilità allo stato liquido va rapidamente crescendo per aggiunta di  $\text{Sb}$  da una parte e di  $\text{Cu}$  dall'altra, in maniera che la su-

<sup>(1)</sup> Per la letteratura v. Timmermann, Z. Phys. Ch. 58, 129 (1907); v. anche Jä-necke, id. 67, 641 (1909).

perficie di incompleta miscibilità si estende di poco in ognuno dei due sistemi ternari. In queste condizioni certo l'analisi termica non poteva darci nessun aiuto. Noi abbiamo determinato perciò il limite della lacuna di miscibilità allo stato liquido nei due sistemi ternari facendo direttamente l'analisi dei due strati in equilibrio fra loro a una temperatura di circa 670°, temperatura che è molto vicina alla temperatura iniziale di solidificazione delle leghe di questa regione.

Il prelevamento di un campione di ognuno dei due strati per l'analisi lo facevamo a questo modo (1). Si fondeva la lega in crogiuolo di porcellana proteggendola con carbone dall'ossidazione, la si agitava bene, e quindi la si lasciava in riposo per una mezz'ora ad una temperatura, come si è detto, di circa 670°. Quando così si era sicuri che la separazione dei due strati si era ben compiuta, con un cucchiaino di ferro scaldato si prelevava una piccola quantità dello strato superiore. Per prelevare invece un saggio dello strato inferiore si fondeva un'altra porzione della stessa lega in un tubo stretto e lungo di vetro infusibile, avente vicino al fondo un piccolo foro chiuso con tappo di amianto, si lasciava in riposo a 670° come sopra, e quindi, togliendo il tappo di amianto, si lasciava sgocciolare lo strato inferiore della lega pura, raccogliendone per l'analisi le prime porzioni.

L'analisi di queste leghe è stata fatta dosando l'antimonio elettroliticamente, il rame volumetricamente con cianuro di potassio, e il bismuto sotto forma di bismuto metallico.

Riportiamo qui i risultati delle analisi eseguite. Le leghe 6 e 121 appartengono al sistema binario Cu<sub>3</sub>Sb—Bi.

*Sistema Cu<sub>3</sub>Sb—Sb—Bi*

Numero d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	Cu <sub>3</sub> Sb	Sb	Bi	Cu <sub>3</sub> Sb	Sb	Bi		Cu <sub>3</sub> Sb	Sb	Bi	
						trovato	calcolato			trovato	calcolato
6	50	—	50	86,46	—	—	13,54	7,84	—	—	92,16
121	65	—	35	—	—	—	—	7,78	—	—	92,22
71	45	5	50	75,90	6,50	—	17,60	12,97	4,50	82,02	—
70	54	6	40	74,00	7,40	—	18,60	13,00	5,20	81,30	—
69	51	9	40	52,64	9,78	—	37,58	23,50	8,10	68,10	—

(1) Vedi Spring e Romanoff, Z. An. Ch., 13, 29.

Sistema  $\text{Cu}_3\text{Sb—Cu—Bi}$

Numero d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	$\text{Cu}_3\text{Sb}$	Cu	Bi	$\text{Cu}_3\text{Sb}$	Cu	Bi		$\text{Cu}_3\text{Sb}$	Cu	Bi	
						trovato	calcolato			trovato	calcolato
119	55	5	40	76,90	5,49	—	17,61	12,40	1,30	86,40	—
118	53	7	40	71,82	9,14	—	19,04	11,50	2,20	—	86,30
120	43	7	50	69,86	9,91	—	20,23	19,00	4,02	76,53	—

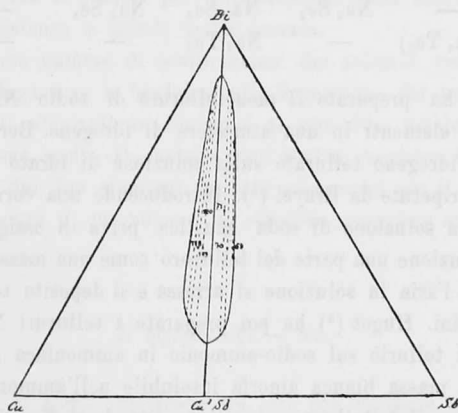


FIG. 26.

Riunendo in uno i due sistemi  $\text{Cu}_3\text{Sb—Cu—Bi}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sb—Sb—Bi}$  e riportando nel triangolo delle concentrazioni le composizioni degli strati liquidi in equilibrio a questo modo determinate si ottiene per il limite della lacuna di miscibilità nell'intero triangolo  $\text{CuBiSb}$  a  $670^\circ$  la curva chiusa rappresentata nella fig. 26. Le leghe situate fuori di questa curva si mescolano allo stato liquido in tutti i rapporti; quelle invece contenute dentro di essa si scindono in due strati. Le composizioni di questi strati sono date dalle estremità delle rette, che sono tratteggiate nell'interno della lacuna e che passano per i punti che rappresentano la composizione totale delle leghe.