

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

può operare come segue: alla soluzione debolmente acida per acido acetico, dei sali alcalini dei due acidi, ridotta a piccolo volume, si aggiungono 10-15 cm.³ di una soluzione concentrata di nitrato ammonico e, ad ebollizione incipiente, un grammo circa di molibdato ammonico solido; quando questo si è sciolto, si fa bollire la soluzione un minuto e mezzo circa; la formazione di un precipitato bianco di arseno-molibdato indica la presenza di acido arsenico.

La reazione è abbastanza sensibile; essa permette di poter riconoscere facilmente gr. 0,002 di AsO_4H_3 anche in presenza di forti quantità di acido fosforico. I sali di calcio, stronzio e magnesio, non impediscono l'effettuarsi della reazione, ma la rendono però un po' meno sensibile.

Quando la soluzione che si assaggia contiene discrete quantità di acido arsenico la formazione dell'arseno-molibdato si verifica subito, dopo qualche tempo invece di ebollizione quando l'acido arsenico si trova presente in piccola quantità.

Mi riservo di studiare le condizioni più opportune per una separazione quantitativa dei due acidi.

Chimica. — *Ricerche sulle leghe ternarie di rame, antimonio e bismuto.* Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

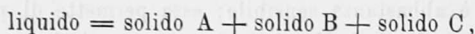
SISTEMA TERNARIO.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ abbiamo stabilito i diagrammi dei tre sistemi binari Cu-Bi, Cu-Sb, Bi-Sb. Passiamo ora all'esame del ternario Cu-Bi-Sb ⁽²⁾, facendo uso della rappresentazione triangolare consueta: i vertici di un triangolo equilatero rappresentano i componenti puri; i tre lati i tre sistemi binari; i punti interni, le composizioni di tutte le possibili miscele dei tre componenti. Le temperature son date da altezze ad esse proporzionali tagliate sulle perpendicolari al piano del triangolo.

⁽¹⁾ Questi Rend. XIX, 1910, 1° Sem. 385.

⁽²⁾ Per l'analisi termica nei sistemi ternari v. Carveth, J. Phys. Chem., 2, 209 (1898); Charpy, *Contrib. à la connaissance des alliages*, Paris, 1901; Geer, J. Phys. Chem. 8, 257 (1904); Boeke, Z. An. Ch., 50, 355 (1906); Stoffel, Z. An. Ch., 53, 162 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., 59, 267 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., 60, 507 (1907); Vegesack, Z., An. Ch. 54, 367 (1907); Friedrich e Leroux, Metallurgie, 4, 293 (1907); Tafel, Metallurgie, 5, 343, 375, 413 (1908); Gontermann, Z. An. Ch., 59, 373 (1908); Wüst, Metallurgie, 5, 72 (1908); Goerens e Dobbstein, Metallurgie, 5, 561 (1908); Wüst, Metallurgie, 6, 3 (1909); Andrew e Edwards, Proc. R. Soc. London A, 82, 568 (1909); Goerens, Z. f. Elektrochemie, 15, 617 (1909); Giolitti e Marantonio, Gazz. Chim. It., 40 (1), 51 (1910); Goerens e Ellinger, Metallurgie, 7, 72 (1910); Vogel, Z. An. Ch., 67, 1 (1910).

Incominciamo col ricordare che quando da un sistema binario si passa ad uno ternario, ad ogni linea di equilibrio monovariante e ad ogni punto invariante del primo vengono a corrispondere rispettivamente una superficie di separazione e una curva di equilibrio monovariante nel secondo. L'incontro di tre superficie di cristallizzazione primaria dà origine ad un punto di equilibrio invariante. Questo corrisponde ad un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è rappresentata dall'equazione :



se cioè in quel punto cristallizzano contemporaneamente le tre fasi che si separano primariamente sopra ciascuna delle tre superficie; non rappresenta invece un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è del tipo :

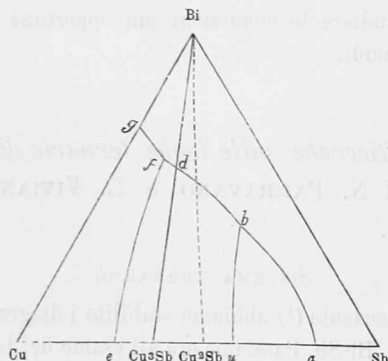
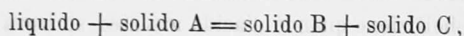


FIG. 7.

se cioè la lega ancora liquida reagisce con il solido separatosi per dar luogo alla formazione di una nuova sostanza solida, e nello stesso tempo cristallizza un altro solido.

Riportando perciò i tre sistemi binari, che ci interessano, sui lati di un triangolo equilatero — spostando, per avere uno schema chiaro, la posizione degli eutettici binari $\text{Cu}_3\text{Sb-Bi}$, e Cu-Bi — e tenendo conto che le esperienze da noi eseguite, come vedremo in seguito, non ci hanno dimostrato l'esistenza nel sistema ternario di nessun nuovo costituente oltre quelli che compaiono nei sistemi binari, noi possiamo a priori stabilire uno schema delle superficie di separazione primaria, delle curve limiti e dei punti invarianti nel sistema ternario (fig. 7).

Il massimo sulla curva di fusione nel sistema binario Cu-Sb , corrispondente al composto Cu_3Sb che fonde senza scomporsi, possiede sulla superficie

di separazione primaria di Cu_3Sb nel sistema ternario una continuazione in forma di una cresta. La proiezione di questa cresta è la retta $\text{Cu}_3\text{Sb-Bi}$. Nei miscugli che stanno sopra questa retta la cristallizzazione si compie come in un sistema binario, ed essa perciò divide il nostro sistema ternario in due nuovi: $\text{Cu-Cu}_3\text{Sb-Bi}$, e $\text{Cu}_3\text{Sb-Sb-Bi}$.

Per poter passare allo studio di questi occorre ora conoscere il diagramma del nuovo sistema binario $\text{Cu}_3\text{Sb-Bi}$, dipendendo naturalmente anche dalla forma di esso il numero e la forma delle superficie, delle linee e dei punti critici in ciascuno dei due nuovi sistemi ternari. Noi abbiamo fatto perciò una serie di esperienze per stabilire il diagramma di questo nuovo sistema binario. Le esperienze sono riportate nella seguente tabella.

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in percento in peso		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura del primo punto di arresto	Durata del primo arresto in secondi	Temperatura del secondo punto di arresto	Durata del secondo arresto in secondi	Temperatura del terzo punto di arresto	Durata del terzo arresto in minuti primi.
	Cu_3Sb	Bi							
1	98	2	657°	640°	40''	398°	110''	269°	0',20''
2	90	10	648	640	200	390	70	269	2
3	80	20	—	640	240	392	50	269	3, 45
4	70	30	—	640	200	395	40	269	5
5	60	40	—	640	180	393	35	269	7
6	50	50	—	640	140	390	30	269	9
7	40	60	—	640	100	390	25	269	10, 30
8	30	70	—	640	80	390	20	269	12
9	20	80	—	640	40	390	—	269	14
10	10	90	—	640	—	—	—	269	15, 30
11	5	95	—	—	—	—	—	269	16

Con i dati di questa tabella si costruisce il diagramma della fig. 8.

Come si vede, Cu_3Sb e Bi sono miscibili solo parzialmente allo stato liquido e non formano nè composti nè soluzioni solide.

Le leghe la cui composizione sta fra A e B, quando vengono fuse danno un liquido omogeneo. Durante il raffreddamento, quando la temperatura si abbassa fino a raggiungere la curva AB, incomincia a cristallizzare Cu_3Sb . Coll'abbassarsi ancora della temperatura, il Cu_3Sb continua a solidificare, mentre la composizione della lega varia lungo AB. Quando essa ha raggiunto la composizione corrispondente al punto B, si scinde in due strati liquidi; l'uno, B, ricco di Cu_3Sb , e l'altro, C, ricco di Bi. Dallo strato B continua ora a cristallizzare Cu_3Sb , mentre una parte di esso si trasforma nello strato C. Questa trasformazione continua fino a che il liquido B scompare, e tutta la lega rimane costituita esclusivamente di strato liquido di composizione C e cristalli Cu_3Sb . Durante questa trasformazione la tempe-

ratura resta costante e riprende a discendere solo quando tutto lo strato B è scomparso. La composizione del liquido C continua allora a variare lungo il ramo CD, lungo il quale si separa ancora un po' di Cu_3Sb , finchè in D solidifica l'eutettico.

Le leghe contenute fra B e C sono costituite da due strati liquidi. Quando, durante il raffreddamento, si raggiunge la temperatura di 640° corrispondente all'orizzontale BC, le composizioni dei due strati sono egualmente date dai due punti B e C. A questa temperatura si ripete la trasformazione indicata sopra: dallo strato B incomincia a separarsi Cu_3Sb , mentre una parte di esso assume la composizione dello strato C, e questo fino a

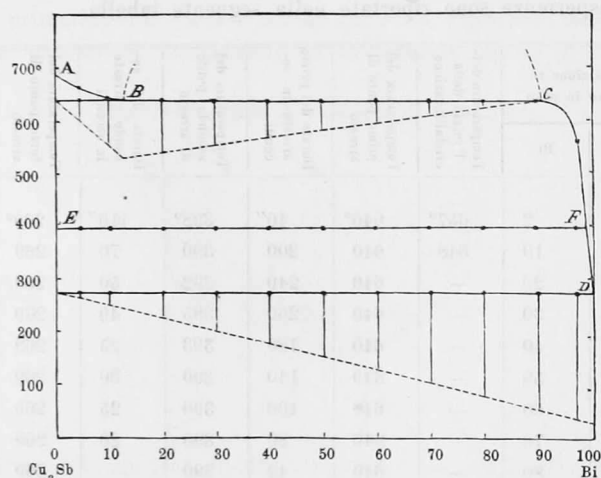


FIG. 9.

che tutto lo strato B è scomparso. Quando tutta la lega è costituita da liquido C e cristalli di Cu_3Sb , la temperatura torna di nuovo a diminuire.

Le leghe tra C e D sono sempre costituite da un liquido omogeneo dal quale cristallizza prima Cu_3Sb e poi, in D, l'eutettico.

La composizione dei due strati liquidi in equilibrio a 640° si deduce nel modo indicato dal Tamman (¹) dai tempi di arresto della temperatura. Questi sono riportati nel nostro diagramma in forma di perpendicolari, la lunghezza delle quali è proporzionale ai tempi di fermata. Da essi si ricava per la composizione della lega ricca in Cu_3Sb , una concentrazione di circa l'87% di Cu_3Sb , e per la lega ricca in Bi una concentrazione del 92% di Bi.

La composizione dell'eutettico è tanto vicina al Bi puro che essa non si può stabilire con l'analisi termica.

(¹) Z. f. An. Ch., 47, 293 (1905).

La fermata a 390°-400° che si trova in tutte le leghe, e che nel diagramma è indicata con l'orizzontale EF corrisponde alla trasformazione di β -Cu₃Sb in α -Cu₃Sb. Essa si estende da Cu₃Sb puro fino all'incontro della CD. Le leghe che solidificano a temperature inferiori a 400° separano direttamente α -Cu₃Sb.

Data la differenza fra i pesi specifici di Cu₃Sb e di Bi, la formazione dei due strati coesistenti si compie rapidamente, e in ogni lega raffreddata si trova uno strato superiore ricco di Cu₃Sb e uno inferiore ricco di Bi.

La fig. 9 rappresenta la struttura di un lega al 50% di Bi al limite fra i due strati.

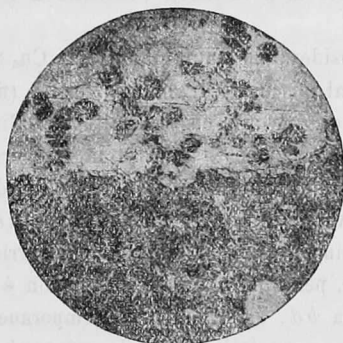


FIG. 9.

Come si vede, il sistema binario Cu₃Sb-Bi introduce nelle nostre considerazioni un elemento nuovo, e, in verità, anche inaspettato, la lacuna di miscibilità allo stato liquido: mentre il rame, il bismuto e l'antimonio si mescolano a due a due in tutti i rapporti allo stato liquido, il rame e l'antimonio formano un composto, Cu₃Sb, che si mescola solo limitatamente col bismuto. Naturalmente questa lacuna di miscibilità si estende in ciascuno dei due sistemi ternari che si originano dal binario Cu₃Sb-Bi per aggiunta rispettivamente di Cu e di Sb; era perciò indispensabile per noi stabilire quale fosse l'estensione della lacuna in ciascuno dei sistemi ternari, dipendendo da questa estensione l'esistenza o meno di punti critici⁽¹⁾, dei quali non avremmo dovuto prendere in considerazione la possibilità di esistenza in mancanza della lacuna di miscibilità.

Occorreva adunque stabilire i limiti di questa lacuna, e noi lo abbiamo fatto nella maniera che esporremo in seguito. Per ora vogliamo tornare alla discussione del diagramma della fig. 7, limitandoci a dire che la lacuna di miscibilità in ognuno dei due sistemi ternari non interessa che una sola su-

(1) Bancroft, J. Phys. Chem. (1) 414, 647, 760 (1907).

perficie di separazione primaria, e non incontra nessuna curva limite. In queste condizioni essa non esercita nessuna influenza sulle nostre considerazioni, e perciò possiamo continuare ad esaminare il diagramma della fig. 7 facendo astrazione dalla lacuna di miscibilità.

Nel sistema $\text{Cu}_3\text{Sb-Sb-Bi}$, le sole fasi solide che si incontrano sono: cristalli misti di antimonio e bismuto, cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio, cristalli di Cu_2Sb . Nel sistema $\text{Cu}_3\text{Sb-Cu-Bi}$ invece, le fasi solide sono: cristalli misti di Cu_3Sb e Cu , cristalli di rame, cristalli di bismuto. Ad ognuna di queste fasi corrisponde una superficie di separazione primaria; l'incontro di queste superficie a due a due dà origine, come si è detto, a curve limiti di equilibrio monovariante, l'incontro a tre a tre a punti invarianti.

Ciò premesso, consideriamo prima il sistema $\text{Cu}_3\text{Sb-Sb-Bi}$.

L'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione a (fig. 7) abbassa il punto di fusione di a , e dà origine alla curva limite ab . Similmente l'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione u abbassa la temperatura a cui si compie la reazione tra cristalli di Cu_3Sb e Sb e lega liquida u , e dà egualmente origine a un'altra curva di equilibrio monovariante ub .

Le due curve si incontrano nel punto b che corrisponde a un punto invariante, il quale però, per quel che si è detto, non è un minimo di temperatura. Da b , lungo la bd , si separano contemporaneamente cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio e cristalli misti di antimonio e bismuto, mentre la temperatura si abbassa fino a d , euttetico binario fra Cu_3Sb e Bi .

Allo stesso modo nel sistema $\text{Cu}_3\text{Sb-Cu-Bi}$ da ognuno degli eutettici binari e, g, d si parte una curva limite: le tre curve si incontrano in f che è l'eutettico ternario del sistema.

Le curve di equilibrio ora indicate dividono il sistema Cu-Sb-Bi nei seguenti campi di stato:

$\text{Bi } dba \text{ Sb}$, superficie di separazione dei cristalli misti di antimonio e bismuto:

uba , superficie di separazione di Cu_2Sb ;

ubd Cu_3Sb , superficie di separazione di cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb ;

dfe Cu_3Sb , superficie di separazione di cristalli misti di rame e Cu_3Sb ;

$\text{Cu } efg$, superficie di separazione del rame;

$\text{Bi } gd$, superficie di separazione del bismuto.

Lungo ab cristallizzano assieme cristalli misti di antimonio e bismuto e Cu_2Sb ; lungo bd cristalli misti di antimonio e bismuto e di antimonio e Cu_3Sb ; lungo ub i cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb reagiscono con la massa liquida per dare origine a cristalli di Cu_2Sb ; lungo ef cristallizzano cristalli misti di rame e Cu_3Sb ; lungo gf si separano cristalli di rame e

di bismuto, e infine lungo df cristalli misti di rame e Cu_3Sb e cristalli di bismuto.

Nel punto b si compie la reazione:

cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb + liquido $b = Cu_2Sb$ + cristalli misti di Bi e Sb;

nel punto f invece l'altra:

liquido $f =$ cristalli misti di rame e Cu_3Sb + Cu + Bi.

Nella fig. 7 è supposto che il composto Cu_2Sb , il quale non ha punto di fusione netto nel sistema Cu_3Sb-Sb , continui ad essere instabile nel sistema ternario, in maniera che lungo la ub , durante l'intero percorso di essa, si compia sempre la reazione: cristalli misti + liquido $= Cu_2Sb$. Però, siccome l'aggiunta di Bi abbassa di molto la temperatura di fusione delle leghe di Cu e Sb, può supporre come probabile che in un certo punto del sistema ternario il composto Cu_2Sb acquisti stabilità al punto di fusione (*). Allora la ub interseca la retta che congiunge Bi col punto corrispondente alla composizione Cu_2Sb nel sistema binario Cu-Sb. Noi vedremo però che per un esteso campo di concentrazioni le temperature di inizio di solidificazione del sistema Cu-Sb vengono abbassate solo di poco dall'aggiunta del Bi, e che solo in un campo molto ristretto di concentrazioni, in leghe a tenore molto elevato in Bi, si ha un abbassamento notevole della temperatura, tale da rendere possibile questa eventualità. La ristrettezza del campo di concentrazione in cui questo si verifica, rende però impossibile un esame sperimentale della questione, e noi perciò non ce ne occuperemo oltre.

Il diagramma fin qui discusso è, come si è detto, uno schema. Vedremo prossimamente quale è il diagramma reale, esaminando a parte i due sistemi, prima quello $Cu_3Sb-Sb-Bi$, e poi l'altro $Cu_3Sb-Cu-Bi$.

Cristallografia. — *Notizie riassuntive di uno studio cristallografico dell'Idocrasio del Vesuvio.* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

In una mia Memoria già presentata all'Accademia dei Lincei col titolo: *Contributo allo studio cristallografico dell'Idocrasio del Vesuvio*, e che si pubblicherà alla fine del corrente anno, ho ampiamente esposto i risultati dello studio di 75 cristalli d'idocrasio del Monte Somma, appartenenti alla Collezione Spada del Museo di Mineralogia della R. Università di Roma. Mi preme ora nella presente Nota di comunicare subito le conclusioni, a cui sono giunto.

(*) Vedi Mascarelli, Gazz. chim. ital., 39 (1) 251 (1909).