

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Il sistema ternario argento-stagno-piombo*. Nota di N. PARRAVANO⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente⁽²⁾ mi sono occupato del sistema ternario Cu-Sb-Bi, che presenta, fra le altre, la caratteristica di avere in uno dei sistemi binari limiti un composto che si scompone nel fondere. Le leghe ternarie di Ag-Sn-Pb che sono oggetto di questo lavoro appartengono ad un sistema dello stesso tipo.

Jänecke⁽³⁾ ha studiato il sistema Pb-Cd-Hg con un punto di trasformazione nel diagramma Cd-Hg; ma qui si tratta di due soluzioni solide di composizione diversa le quali si trasformano l'una nell'altra, e non di un composto con punto di scomposizione e che nel sistema ternario può anche acquistare stabilità al punto di fusione.

I tre sistemi binari che contengono al limite il ternario Ag-Sn-Pb sono noti con tutta certezza. I diagrammi relativi sono riportati nella fig. 1 sopra i lati di un triangolo equilatero; mancano solo le indicazioni delle trasformazioni che subiscono allo stato solido Ag_3Sn e le leghe di Sn e Pb, delle quali trasformazioni non ho potuto tener conto per la piccola entità dell'effetto termico che le accompagna. La figura dà la proiezione sul piano delle superficie di cristallizzazione primaria, delle curve monovarianti e dei punti invarianti del diagramma del sistema ternario, e indica il modo in cui i sistemi binari si continuano nel ternario.

I dati sperimentali e lo studio micrografico di queste leghe ternarie saranno esposti diffusamente altrove; qui mi limito ad illustrare brevemente la proiezione del diagramma che è riprodotta nella figura.

L'eutettico f' e il punto di trasformazione b' si continuano in curve che vanno ad incontrarsi in g ; da g e dai due eutettici c' e d' partono altre curve di equilibrio che vanno ad incontrarsi in h . La fg dà i liquidi in equilibrio contemporaneamente con a e con e ; la bg quelli in equilibrio con Ag_3Sn e con a ; la gh quelli in equilibrio con e e con Ag_3Sn ; la dh quelli in equilibrio con Sn e con e ; la ch infine i liquidi in equilibrio con Sn e Ag_3Sn .

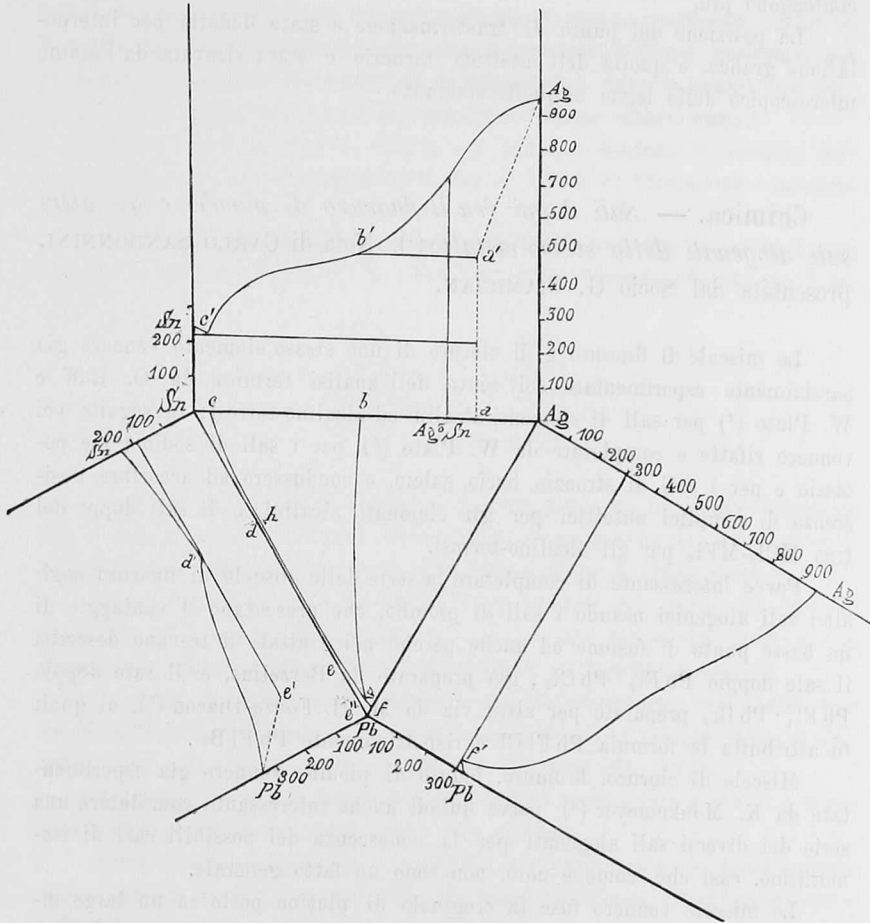
Queste curve dividono l'area del triangolo in quattro campi diversi: le temperature iniziali di congelamento di tutte le leghe ternarie si riuniscono perciò sopra quattro superficie diverse, le quali rappresentano miscele liquide in equilibrio ognuna con uno dei quattro solidi: cristalli misti di Ag e Sn (a), Ag_3Sn , Sn, cristalli misti di Pb e Sn (e).

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Roma.

⁽²⁾ V. questi Rendiconti 19 [5] 1° sem. 835, 2° sem. 69, 197, 243, 343.

⁽³⁾ Z. Phys. Ch., 60, 399 (1907); id. id., 73, 328 (1910).

h è l'eutettico ternario con il punto di fusione più basso di tutto il sistema (174°). Per la sua composizione h viene a trovarsi compreso nel triangolo $\text{Sn}-\text{Ag}_3\text{Sn}-e$, i cui vertici rappresentano le composizioni delle tre fasi solide che si separano contemporaneamente in h . Invece g è punto di



trasformazione: la sua temperatura di fusione (300°) sta fra quelle di f e di b e quella di h , e perciò la temperatura si abbassa da f e da b verso g e da g verso h . Per la composizione g viene a stare al di fuori del triangolo i cui vertici sono dati dalle composizioni dei tre solidi Ag_3Sn , a , e'' in equilibrio fra loro in g .

L'andamento delle curve di equilibrio è stato dedotto dall'analisi termica, ed è stato confermato dallo studio micrografico delle leghe. Le sezioni studiate sono tutte parallele al lato $\text{Ag}-\text{Sn}$ che presenta le maggiori

complicazioni, e contengono 10, 30, 40, 50, 60, 65, 80, 86, 90, 92, 95, 97 e 98 % di Pb. Nelle sezioni dal 10 fino al 90 % di Pb le leghe col 2 % di Ag contengono Ag₃Sn primario che si presenta in forma di cristalli grandi allungati, facilmente riconoscibili, mentre le leghe coll'1 % di Ag non ne contengono più.

La posizione del punto di trasformazione è stata dedotta per interpolazione grafica, e quella dell'eutettico ternario è stata ricavata dall'esame microscopico delle leghe in quelle vicinanze.

Chimica. — Sali doppi fra il fluoruro di piombo e gli altri sali alogenati dello stesso metallo⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le miscele di fluoruro e di cloruro di uno stesso elemento vennero già parzialmente sperimentate coll'aiuto dell'analisi termica da O. Ruff e W. Plato⁽²⁾ per sali di elementi alcalini ed alcalino-terrosi; in seguito poi vennero rifatte e completate da W. Plato⁽³⁾ per i sali di sodio⁽⁴⁾ e potassio e per i sali di stronzio, bario, calcio, e condussero ad accertare l'esistenza di semplici eutettici per gli elementi alcalini, e di sali doppi del tipo $MCl_2 \cdot MFl_2$ per gli alcalino-terrosi.

Parve interessante di completare la serie delle miscele di fluoruro cogli altri sali alogenici usando i sali di piombo, che presentano il vantaggio di un basso punto di fusione ed anche perchè nei trattati si trovano descritti il sale doppio $PbFl_2 \cdot PbCl_2$, già preparato da Berzelius, e il sale doppio $PbFl_2 \cdot PbBr_2$ preparato per altra via da M. H. Fonze-Diacon⁽⁵⁾, ai quali fu attribuita la formula $PbFlCl$ e rispettivamente $PbFlBr$.

Miscele di cloruro, bromuro, joduro di piombo vennero già sperimentate da K. Mönkemeyer⁽⁶⁾, parve quindi anche interessante completare una serie dei diversi sali alogenati per la conoscenza dei possibili casi di isomorfismo, casi che, come è noto, non sono un fatto generale.

Le miscele vennero fuse in crogiuolo di platino posto in un largo cilindro di ferro chiuso al fondo, e l'intercapedine venne riempita di pura

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, II, 1903, pag. 2357.

(3) W. Plato, Zeitsch. f. phys. Chemie, 58, 1907, pag. 350.

(4) Vedi anche A. Wolters, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 55.

(5) M. H. Fonze-Diacon, Bull. de la Soc. Chim. 3-17, 1897, pag. 346.

(6) K. Mönkemeyer, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXII, Beilage Band, pag. 1.