

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

parano soltanto piccole quantità di tetraclorostrienina. Il liquido alcoolico, per aggiunta di acido cloridrico concentrato, fornisce un abbondante precipitato di una sostanza cristallina giallognola che però non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente. Sciolta in alcool, fu riprecipitata con acido cloridrico, lavata con acido cloridrico e poi con acqua e seccata su porcellana porosa. All'analisi dà dei numeri che si avvicinano assai a quelli richiesti da una ottoclorostrienina; data la natura della sostanza, anche ripetendo il metodo di purificazione suaccennato, non si riuscì ad ottenere dei numeri migliori:

$C_{24}H_{14}O_2N_2Cl_8 \cdot 3H_2O$: Calc. C 37,97 H 3,01 N 4,22 Cl 42,73
Trov. C 38,68, 38,28 H 3,66, 3,57 N 4,40 Cl 42,08, 41,83.

Ad ogni modo, questa formula non si può dare che con la massima riserva.

La sostanza si presenta sotto forma di una polvere cristallina giallognola, solubilissima in alcool, etere, cloroformio ed acido acetico; poco solubile in benzolo; insolubile in acqua. Si scioglie negli alcali, con colorazione rosso-scura; non si scioglie nei carbonati. Riscaldata nel tubicino, annerisce senza fondere.

Trattata in soluzione acetica con acetato di p-nitrofenilidrazina, fornisce un p-nitrofenilidrazone sotto forma di una polvere color arancio. Da una determinazione di azoto eseguita sulla sostanza purificata, sciogliendola in alcool e precipitandola frazionatamente con acqua, si deduce che ha reagito con una molecola di p-nitrofenilidrazina.

$C_{24}H_{14}N_2OCl_8 \cdot 3H_2O : N_2HC_6H_4NO_2$: Calc. N 8,76 Trov. N 9,18

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *L'analisi termica nei sistemi quaternari* ⁽¹⁾.
Nota I di N. PARRAVANO e G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In questo primo lavoro incominciamo ad occuparci dei sistemi quaternari in cui i quattro componenti non formano nè composti nè cristalli misti, e indichiamo sommariamente, per ragioni di spazio, una delle vie che può portare a stabilirne il diagramma. In lavori successivi continueremo a mostrare che nel caso che c'interessa è possibile immaginare altri metodi oltre quello che qui proponiamo, e discuteremo anche casi più complicati. Abbiamo poi in corso esperienze sulle leghe quaternarie di Pb, Bi, Cd, Sn per confermare i risultati della discussione che intraprendiamo a fare.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

La rappresentazione grafica di un sistema a quattro componenti può farsi a mezzo di un tetraedro regolare (¹): i vertici di questo rappresentano i componenti, gli spigoli i sistemi binari, le facce i ternari, i punti interni tutti i possibili miscugli quaternari. La composizione di questi è data dai valori delle perpendicolari abbassate da ogni punto interno sui lati del tetraedro.

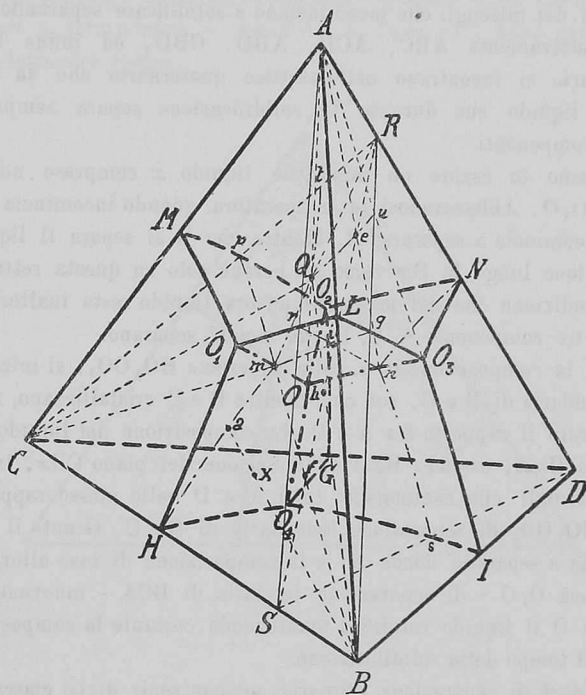


FIG. 1.

Siano A, B, C, D i quattro componenti del sistema quaternario (fig. 1). Un liquido quaternario nel cristallizzare separa, nel caso più generale, prima un solo componente, e successivamente due, tre, e in ultimo tutti e quattro i componenti contemporaneamente.

L'interno del tetraedro è perciò diviso in quattro spazi $AMO_1LO_3NO_2O$, $BIO_3LO_1HO_4O$, $CHO_4GO_2MO_1O$, $DGO_2NO_3IO_4O$ in cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente uno dei componenti A, B, C, D. Questi quattro spazi sono limitati da sei superficie

(¹) Vedi Schreinemakers, Z. Phys. Ch., 59, 641 (1907); id. 65, 553 e 586; id. 66 687 e 699; id. 67, 551; id. 68, 83; id. 69, 557 (1909); id. 71, 109 (1910); Chem. Zentr. 1911, 2, 348.

di separazione secondaria MO_1OO_2 , LO_3OO_1 , NO_2OO_3 , GO_4OO_2 , IO_4OO_3 , HO_4OO_1 sulle quali sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando contemporaneamente due componenti, e cioè rispettivamente A e C, A e B, A e D, C e D, B e D, B e C.

Le sei superficie di separazione secondaria si incontrano a tre a tre nelle curve di separazione terziaria O_1O , O_2O , O_3O , O_4O che danno le composizioni dei miscugli che incominciano a solidificare separando tre solidi, e cioè rispettivamente ABC, ACD, ABD, CBD, ed infine le quattro curve terziarie si incontrano nell'eutettico quaternario che dà la composizione del liquido che durante la solidificazione separa sempre tutti e quattro i componenti.

Prendiamo in esame un miscuglio liquido x compreso nello spazio $BIO_3LO_1HO_4O$. Abbassandosi la temperatura, quando incomincia la solidificazione, incomincia a separarsi B. Mentre che B si separa il liquido varia di composizione lungo la Bx verso a , perchè solo su questa retta è soddisfatta la condizione che nel miscuglio ancora liquido resta inalterato il rapporto fra i tre componenti A, C, D che non si separano.

Giunta la composizione in a , sulla superficie HO_1OO_4 , si inizia la separazione secondaria di B e C, con che, mentre B e C cristallizzano, nel liquido resta inalterato il rapporto fra A e D. La composizione del liquido ora varia perciò lungo Ham , essendo Ham l'intersezione del piano CBx , in cui sono compresi miscugli che contengono tutti A e D nello stesso rapporto, colla superficie HO_1OO_4 di separazione secondaria di B e C. Giunto il liquido in m incomincia a separarsi anche A, e la composizione di esso allora si sposta lungo la linea O_1O - di separazione terziaria di BCA - muovendosi da m verso O. In O il liquido solidifica mantenendo costante la composizione durante tutto il tempo della solidificazione.

I sei spazi di separazione primaria possono venir divisi ciascuno in tre parti a mezzo di superficie coniche le quali, avendo il vertice nel vertice del tetraedro che rappresenta il componente che solidifica primariamente, hanno le generatrici poggiate sulle linee di separazione terziaria, e quindi dividono ognuno di questi spazi in tre parti individuanti ciascuna i miscugli che separano secondariamente una stessa coppia di componenti. I miscugli che stanno sulle falde di queste superficie non presentano separazione secondaria; quelli che si trovano sulla retta intersezione delle tre superficie coniche non presentano nè separazione secondaria nè terziaria, ma giungono direttamente alla composizione dell'eutettico dopo aver separato un solo componente.

Tutti i miscugli che hanno la composizione sopra una stessa retta passante per un vertice del tetraedro iniziano la separazione secondaria alla stessa temperatura, e tutti i miscugli che separano secondariamente gli stessi componenti e giacciono su uno stesso piano, passante per i vertici del te-

traedro rappresentanti i componenti che si separano secondariamente, iniziano la separazione terziaria alla stessa temperatura. Perciò tutti i punti che si trovano su piani passanti per gli spigoli del tetraedro e per l'eutettico quaternario rappresentano miscugli che non danno separazione terziaria.

Accennate così le principali proprietà dei miscugli riguardo alla loro posizione nel tetraedro delle concentrazioni, vediamo come l'analisi termica può condurci a determinare le superficie, le linee ed i punti singolari contenuti nel tetraedro stesso.

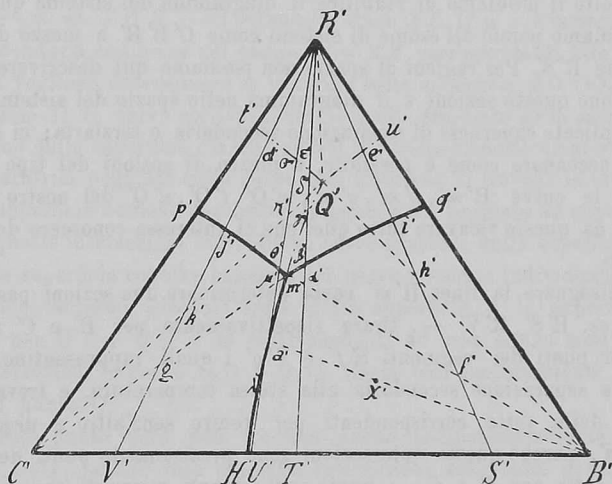


FIG. 2.

A questo scopo tiriamo nel tetraedro delle sezioni piane su cui si trovano le intersezioni del piano di sezione con le superficie di separazione secondaria e con le superficie coniche sopra indicate.

Di tutte le sezioni piane del tetraedro che si possono immaginare, alcune meglio si prestano allo studio che ci siamo prefisso. Noi perciò tratteremo delle sezioni fatte con piani passanti per uno spigolo del tetraedro, di quelle passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo, ed infine di quelle parallele ad un lato del tetraedro.

In questa prima Nota ci occupiamo della prima specie di sezioni.

Supponiamo di fare una sezione a mezzo di un piano passante per lo spigolo CB ed il punto x . Questa sezione incontra lo spigolo AD in R e si presenta come un triangolo isoscele il cui vertice R rappresenta un miscuglio delle quantità $\frac{AR}{AD}$ di D e $\frac{RD}{AD}$ di A (fig. 2). Ogni punto interno del

triangolo rappresenta un miscuglio quaternario di cui è facile determinare la composizione con le solite regole che valgono per i sistemi ternari.

Nel triangolo $C'B'R'$ si notano diverse linee e punti singolari: le linee $p'm'$, $q'm'$, $H'm'$ che sono le intersezioni con le superficie di separazione secondaria, il punto m' di incontro della OO_1 di separazione terziaria col piano di sezione, le linee $t'Q'$, $m'Q'$, $u'Q'$ di intersezione con le superficie coniche, e il punto Q' che è il punto d'incontro della congiungente A con O con il piano di sezione.

Note queste linee e questi punti singolari per un certo numero di sezioni è risolto il problema di stabilire il diagramma del sistema quaternario.

Procediamo perciò all'esame di sistemi come $C'B'R'$ a mezzo di sezioni, ad es. come $R'S'$. Per ragioni di spazio non possiamo qui descrivere l'aspetto che assumono queste sezioni e il diagramma nello spazio del sistema $C'B'R'$ con le complicate superficie di separazione secondaria e terziaria; ci limitiamo perciò ad accennare come è possibile, a mezzo di sezioni del tipo di $R'S'$, descrivere le curve $H'm'$, $p'm'$, $q'm'$, $m'Q'$, $t'Q'$, $u'Q'$ del nostro triangolo sezione, e da queste ricavare tutto quel che ci interessa conoscere del sistema quaternario.

Per disegnare la linea $H'm'$ basta determinare due sezioni passanti per R' — p. es. $R'S'$, $R'V'$ —, tirare rispettivamente per B' e C' rette che passino per punti dei segmenti $S'f'$ e $V'g'$ i quali rappresentino miscugli inizianti la separazione secondaria alla stessa temperatura, e trovare le intersezioni delle rette corrispondenti per venire senz'altro a descrivere la curva $H'm'$, perchè queste intersezioni sono precisamente punti della curva stessa. Le rette per f' e g' — punti individuanti miscugli che non presentano separazione secondaria e che corrispondono perciò a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni $R'S'$ ed $R'V'$ — individuano il punto m' .

Per tracciare la curva $m'Q'$ si congiungono con rette uscenti rispettivamente da B' e C' quei punti dei segmenti $f'h'$ e $g'k'$ che rappresentano miscugli inizianti la separazione terziaria alla stessa temperatura. Le intersezioni delle rette corrispondenti si trovano sulla curva che si vuol tracciare. I miscugli rappresentati dai punti h' e k' determinano il miscuglio rappresentato dal punto Q' . h' e k' non presentano separazione terziaria e corrispondono quindi a un minimo sulle relative curve di cristallizzazione delle sezioni $R'S'$ e $R'V'$.

Analogamente si possono descrivere le curve $Q't'$ e $Q'u'$.

Sperimentando sempre con la stessa quantità in peso dei diversi miscugli, le quantità di eutettico a cui essi danno origine variano linearmente in ogni direzione che parte da Q e si porta verso i lati del triangolo $C'B'R'$. Perciò i tempi di arresto eutettico, portati come ordinate sui punti che rappresentano i miscugli, vengono a costituire una piramide triangolare di cui il ver-

tice si trova sulla verticale per Q' . Il diagramma degli arresti eutettici della sezione $R'S'$ sarà quindi un triangolo col vertice sulla verticale per h' , e così pure per la sezione $R'V'$ un triangolo col vertice sulla verticale per h' . I punti h' e h' possono perciò determinarsi anche geometricamente. Trovati poi h' e h' basta tirare la rette $B'h'$ e $C'h'$ per ottenere con la loro intersezione il punto Q' .

Stabiliti i diagrammi di due sezioni per CB , una verso A e una verso D , possiamo conoscere O, O_2O, O_3O il numero di isoterme che a noi più piace sulla superficie NO_2OO_3 e quindi anche questa superficie. Difatti, se sulla sezione verso A — p. es. $C'B'R'$ — si segnano le linee $Q'u', Q'u'$ e le isoterme di separazione secondaria comprese nel campo $Q'u'R't'$ corrispondenti alle temperature di cui si vogliono determinare le isoterme sulla superficie AO_2OO_3 , e sulla sezione verso D le curve corrispondenti a quelle tracciate sulla sezione $C'B'R'$, e si tirano delle superficie coniche aventi il vertice rispettivamente in A e in D e le generatrici poggiate sulle curve così tracciate, si trovano le intersezioni di queste superficie coniche che hanno le generatrici poggiate su curve corrispondenti: queste intersezioni individuano curve giacenti sulla superficie NO_2OO_3 . Perciò le superficie coniche passanti per curve isoterme individuano con le loro intersezioni isoterme giacenti sulla detta superficie, e le superficie coniche passanti per $Q'u'$ e $Q'u'$ e le corrispondenti ad esse danno senz'altro con le loro intersezioni le curve O_2O e O_3O . Resta così perfettamente determinato anche il punto O .

Questo punto però può trovarsi anche indipendentemente dalle curve O_2O ed O_3O , perchè esso sta sulla intersezione delle rette partentisi rispettivamente da A e da D e passanti per Q e l'analogo di Q sulla sezione verso D , e questi punti possono stabilirsi, come si è visto, dai tempi di fermata eutettica.

Segnando sulle sezioni stesse le isoterme di cristallizzazione primaria, queste possono essere utilizzate a tracciare nel tetraedro le superficie isoterme di cristallizzazione primaria.

A mezzo di sezioni simili a quelle qui discusse e passanti per gli altri spigoli del tetraedro si comprende ora che si può arrivare a descrivere tutte le superficie di separazione secondaria, le isoterme su di esse — le quali isoterme appartengono anche alle superficie isoterme di cristallizzazione primaria —, e un conveniente numero di isoterme di cristallizzazione primaria sufficienti per disegnare le corrispondenti superficie.

Vedremo come si può operare con sezioni di tipo diverso da quello qui descritto.