

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

Si procede poi ad un'ulteriore purificazione per precipitazione dal cloroformio, per mezzo dell'alcool metilico.

L'azione dell'acido nitroso si fa in modo perfettamente identico per le frazioni estreme, che differiscono molto per il potere rotatorio; se ne hanno però le stesse rese.

L'esame comparativo dei nitrositi integrali, purificati, delle due frazioni estreme, dà i seguenti risultati:

		Concentrazione	Deviazione	Potere rotatorio
Frazione 1 ^a e 2 ^a .	Greggio	15,12	— 31°,156	— 118°,7
	Purificato	7,477	— 24°,766	— 165°,6
" 17 ^a . . .	Greggio	12,99	— 30°,118	— 115°,90
	Purificato	8,152	— 26°,965	— 165°,32

I punti di fusione sono identici, e sono: greggio, 96°; purificato, 97°-98°.

I due nitrositi sono quindi identici. Il potere rotatorio da noi ottenuto è intermedio fra quello del Wallach e quello del Pesci. *Ad ogni modo esclude la presenza di un nitrosito derivante da un α -fellandrene*, nel qual caso il potere rotatorio dovrebbe essere molto minore.

Sul potere rotatorio di questi derivati, è nostra intenzione ritornare in seguito.

Riassumendo, nella essenza del *B. F.* si contiene, oltre ad un alcool ed un etere, il β -fellandrene, il di cui potere rotatorio è però maggiore di quello del suddetto terpene proveniente da altre essenze. Esso dà un nitrocloruro, che ha, come il suo nitrosito, potere rotatorio opposto al suo e che si decompone dando aldeide Δ -1-5-diidro-cuminica.

Lo studio dei suoi derivati sarà continuato.

Chimica. — L'analisi termica nei sistemi quaternari ⁽¹⁾.

Nota II di N. PARRAVANO e G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNO.

Continuando la discussione intrapresa ⁽²⁾ indichiamo in questa seconda Nota il modo con cui può arriversi a stabilire il diagramma di un sistema quaternario a mezzo di sezioni del tetraedro passanti per un vertice e parallele ad un lato.

Sia per es. la sezione ARS (fig. 1) fatta con un piano passante per A e parallelo allo spigolo BC. In essa si notano le curve singolari *rm*, *qm*, *pm*

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

⁽²⁾ Vedi questi Rendiconti, [5], 20, 2° sem., 206 (1911).

di intersezione con le superficie di separazione secondaria ⁽¹⁾, le curve mP , qP , sP , e mQ , uQ , vQ di intersezione con i coni che hanno per direttrici le curve di separazione terziaria e per vertici i vertici C e B.

Il miscuglio m non presenta nè separazione primaria, nè secondaria, ed i miscugli P e Q passano direttamente dalla separazione primaria alla quaternaria.

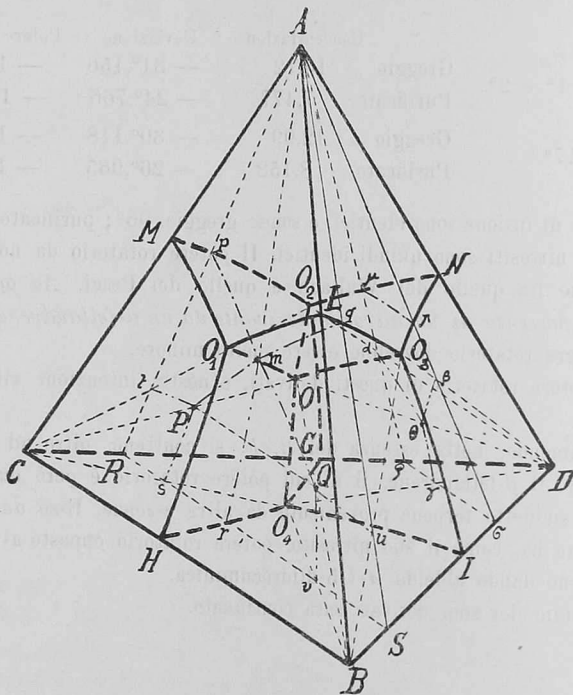


FIG. 1.

Il solido di cristallizzazione della sezione ARS ha l'aspetto della fig. 2.

La superficie $A_1 p'_2 m'_3 q'_2$ è la superficie di cristallizzazione primaria di A, la superficie $R_1 r'_2 m'_3 p'_2$ è quella di C, e la superficie $S_1 q'_2 m'_3 r'_2$ è quella di B. Nella sezione ARS non si ha perciò cristallizzazione primaria di D. Le curve $p'_2 m'_3$, $r'_2 m'_3$, $q'_2 m'_3$, intersezioni delle superficie di cristallizzazione primaria, hanno per proiezione sul piano delle concentrazioni le curve se-

⁽¹⁾ Facciamo notare che, nella discussione che stiamo svolgendo, per superficie di separazione secondaria e per curve di separazione terziaria s'intendono le superficie e le curve su cui sono contenuti i miscugli che incominciano a solidificare separando rispettivamente due o tre solidi. Le superficie di cristallizzazione invece indicano le temperature a cui i diversi miscugli incominciano a dare la separazione in questione.

gnate con le stesse lettere senza indici, le quali corrispondono alle curve segnate con le stesse lettere senza apici nella fig. 1.

Dopo la cristallizzazione primaria di A si può avere cristallizzazione secondaria di AC e di AB. Presentano la prima i miscugli contenuti in $A'p'm'$, la seconda quelli del campo $A'q'm'$. Le superficie relative di cristallizza-

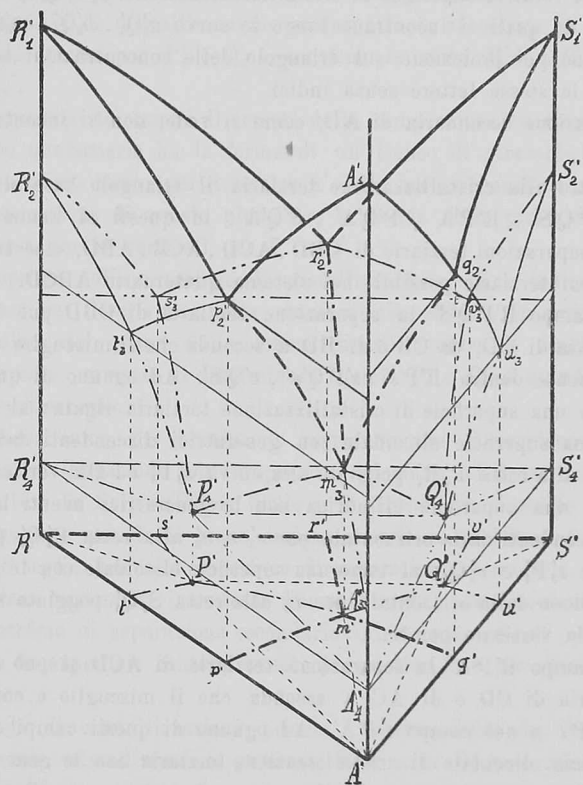


FIG. 2.

zione secondaria sono superficie elicoidali, di cui le generatrici scendono rispettivamente dalle orizzontali per p'_2 e per q'_2 alla retta $m'_3 A'_3$ mantenendosi appoggiate alle curve $p'_2 m'_3$ e $q'_2 m'_3$ da una parte ed alla verticale per A' dall'altra.

Dopo la separazione primaria di C si può avere separazione secondaria di CD, di CA e di CB. Presentano separazione secondaria di CD i miscugli compresi in $R't'P's'$, di CA i miscugli del campo $t'P'm'p'$, di CB i miscugli del campo $s'P'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono le superficie $R'_2 t'_3 P'_4 s'_3$, $t'_3 P'_4 m'_3 p'_2$, $s'_3 P'_4 m'_3 r'_2$. Queste tre superficie si incontrano

lungo le curve $t'_3P'_4$, $s'_3P'_4$, $m'_3P'_4$ le quali hanno per proiezioni nel piano delle concentrazioni le curve indicate con le stesse lettere senza indici.

Dopo la separazione primaria di B si può avere separazione secondaria di BD, di BA e di BC. Presentano separazione di BD i miscugli del campo $S'u'Q'v'$, di BA i miscugli del campo $u'Q'm'q'$, e di BC i miscugli del campo $v'Q'm'r'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $S'_2u'_3Q'_4v'_3$, $u'_3Q'_4m'_3q'_2$, $v'_3Q'_4m'_3r'_2$, le quali si incontrano lungo le curve $u'_3Q'_4$, $v'_3Q'_4$, $m'_3Q'_4$, che, al solito, hanno per proiezione sul triangolo delle concentrazioni le curve segnate con le stesse lettere senza indici.

Separazione secondaria di AD, come si vede, non si incontra nella sezione ARS.

Rispetto alla cristallizzazione terziaria il triangolo base si divide nei campi $R'P'Q'S'$, $R'P'A'$, $P'Q'A'$, $S'Q'A'$: in questi si hanno rispettivamente le separazioni terziarie di CBD, ACD, ACB, ABD, cioè tutte le cristallizzazioni terziarie possibili nel sistema quaternario ABCD.

Nel campo $R'P'Q'S'$ la separazione terziaria di CBD può aversi dopo la secondaria di CD, di CB o di BD a seconda che il miscuglio è compreso rispettivamente dentro $R'P's'$, $s'P'Q'v'$, $v'Q'S'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie elicoidale con generatrici discendenti dalla orizzontale per s'_3 alla retta $P'_4R'_4$ poggiate alla curva $s'_3P'_4$ ed alla verticale per R' ; al secondo una superficie cilindrica con le generatrici aventi la direzione $R'S'$ e discendenti dalla orizzontale per s'_3 e v'_3 alla retta $P'_4Q'_4$ poggiandosi sulle curve $s'_3P'_4$ e $v'_3Q'_4$; al terzo una superficie elicoidale con le generatrici che discendono dalla orizzontale per v'_3 alla retta $S'_4Q'_4$ poggiate sulla curva $v'_3Q'_4$ e sulla verticale per S' .

Nel campo $R'P'A'$ la separazione terziaria di ACD si può avere dopo la secondaria di CD o di AC a seconda che il miscuglio è compreso nel campo $R'P't'$ o nel campo $t'P'A'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale di cristallizzazione terziaria con le generatrici che, partendo dalla orizzontale per t'_3 , discendono rispettivamente alle rette $R'_4P'_4$ e $A'_4P'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $t'_3P'_4$ e dall'altra l'una alla verticale per R' e l'altra alla verticale per A' .

Nel campo $P'Q'A'$ la separazione terziaria di ABC può aversi dopo la secondaria di CB, di AC o di AB a seconda che il miscuglio si trova rispettivamente in $P'Q'm'$, $P'A'm'$, $Q'A'm'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria rigata: al primo corrisponde una superficie cilindrica con generatrici orizzontali aventi la direzione $R'S'$, poggiate sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$ e discendenti da m'_3 a $P'_4Q'_4$; agli altri due campi corrispondono due superficie elicoidali di cui le generatrici discendono dalla retta $A'_3m'_3$ alle rette $A'_4P'_4$ e $A'_4Q'_4$ poggiandosi sulla verticale per A' e rispettivamente sulle curve $m'_3P'_4$ ed $m'_3Q'_4$.

Infine nel campo $S'Q'A'$ la separazione terziaria di ABD può aver luogo dopo la secondaria di BD o di BA a seconda che il miscuglio si trova in $S'Q'u'$ o in $u'Q'A'$. A ciascuno di questi campi corrisponde una superficie di cristallizzazione terziaria elicoidale di cui le generatrici discendono dalla orizzontale per u'_3 alle rette $S'_4Q'_4$ ed $A'_4Q'_4$ poggiate alla curva $u'_3Q'_4$ da una parte e dall'altra rispettivamente alle verticali per S' ed A' .

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che in questo caso passa per P'_4 e Q'_4 e contiene le rette R'_4P_4 , $P'_4Q'_4$, $Q'_4S'_4$, $P'_4A'_4$, $Q'_4A'_4$.

Il diagramma dei tempi di arresto della temperatura in corrispondenza dell'eutettico quaternario ha la forma di un tronco di piramide ottenuto a mezzo di un piano tirato per il vertice A' della base e parallelo allo spigolo $R'S'$: la intersezione di questo piano con la faccia della piramide passante per $R'S'$ passa per le verticali per P' e Q' .

Le proprietà delle superficie di cristallizzazione sopra indicate si possono sfruttare per descrivere, nella maniera già esposta in precedenza, le curve singolari del piano delle concentrazioni, mentre il diagramma dei tempi di arresto permette di determinare i punti P' e Q' e quindi anche θ , l'eutettico quaternario.

Non descriviamo, per brevità, le variazioni che si verificano nelle superficie di cristallizzazione con lo spostarsi del piano ARS dallo spigolo BC verso il vertice D . Solo vediamo quale è la forma che il solido di cristallizzazione assume quando il piano sezione prende la posizione $Aq\sigma$ (fig. 1), quando cioè taglia una sola superficie di separazione secondaria.

Nel piano sezione si incontrano allora le curve: $\mu\pi$ di intersezione con la sola superficie di separazione secondaria intersecata, $\alpha\theta$, $\beta\theta$, $\gamma\theta$ di intersezione con le superficie coniche aventi per vertice D e per direttrici O_2O , O_3O , O_4O .

Il solido di cristallizzazione prende l'aspetto della fig. 3. In questo caso si ha solo cristallizzazione primaria di A e di D , e le relative superficie sono $A'_1\mu'_2\pi'_2$ e $q'_1\sigma'_1\pi'_2\mu'_3$: mancano le separazioni primarie di C e di B .

Dopo la separazione primaria di A si ha sempre separazione secondaria di AD : la relativa superficie di cristallizzazione secondaria ha le generatrici che si abbassano dalla orizzontale per μ'_2 fino alla orizzontale per π'_2 poggiandosi alla curva $\mu'_2\pi'_2$ ed alla verticale per A'_1 .

Dopo la separazione primaria di D si può invece avere separazione secondaria di DA , di DC e di DB . Presentano la prima i miscugli del campo $\mu'\pi'\beta'\theta'\alpha$, la seconda i miscugli del campo $\alpha'\theta'\gamma'q'$, la terza i miscugli del campo $\gamma'\theta'\beta'\sigma'$. Le relative superficie di cristallizzazione sono $\mu'_2\pi'_2\beta'_3\theta'_4\alpha'_3$, $q'_2\alpha'_3\theta'_4\gamma'_3$, $\sigma'_2\gamma'_3\theta'_4\beta'_3$. Mancano perciò le separazioni secondarie di AC , di AB e di CB .

Rispetto alla separazione terziaria il triangolo delle concentrazioni si può considerare diviso nei campi $A'\theta'q'$, $q'\theta'\sigma'$, $\sigma'\theta'A'$: i miscugli in essi compresi presentano rispettivamente separazione terziaria di ACD, CDB, ABD. Manca la separazione terziaria di ABC.

In $A'\theta'q'$ la separazione terziaria di ACD può aver luogo dopo la secondaria di AD o di CD a seconda che i miscugli sono contenuti nel campo

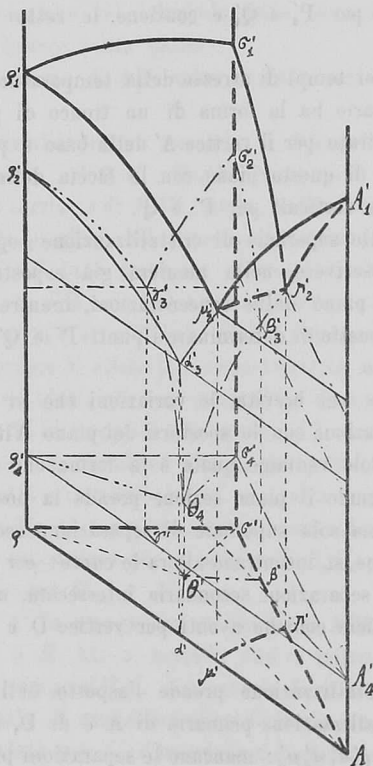


FIG. 3.

$A'\theta'\alpha'$ o nell'altro $\alpha'\theta'q'$. Ad ognuno di questi campi corrisponde una superficie elicoidale da cui le generatrici si abbassano dalla orizzontale per α'_3 rispettivamente alle rette $A'_4\theta'_4$ e $q'_4\theta'_4$ poggiandosi alla curva $\alpha'_3\theta'_4$ e alle verticali per A' e q' .

In $q'\theta'\sigma'$ la separazione terziaria di CDB può aversi dopo la secondaria di CD o BD a seconda che il miscuglio appartiene al campo $q'\theta'\gamma'$ oppure $\gamma'\theta'\sigma'$. Le relative superfici di separazione hanno le generatrici che partono dalla orizzontale per γ'_3 e si abbassano alle rette $q'_4\theta'_4$ e $\sigma'_4\theta'_4$ poggiandosi

da una parte alla curva $\gamma'_3\theta'_4$ e dall'altra rispettivamente alle verticali per ϱ' e per σ' .

Infine in $\sigma'\theta'A'$ la separazione terziaria di ABD si può avere dopo la secondaria di DB o di DA a seconda che il miscuglio si trova nel campo $\sigma'\theta'\beta'$ o nell'altro $\beta'\theta'A'$. Le relative superficie di separazione hanno le generatrici che, partendo dall'orizzontale per β'_3 , si abbassano a $\sigma'_4\theta'_4$ e $A'_4\theta'_4$ poggiandosi da una parte alla curva $\beta'_3\theta'_4$ e dall'altra alle verticali per σ' e A' .

La superficie di cristallizzazione quaternaria è, al solito, un piano che passa per Q'_4 e contiene le rette $A'_4\theta'_4$, $\varrho'_4\theta'_4$, $\sigma'_4\theta'_4$.

Il diagramma dei tempi di fermata eutettica è una piramide col vertice sulla verticale per θ' .

Le linee singolari della sezione $A\rho\sigma$ si possono ora determinare tenendo presenti le proprietà delle superficie di cristallizzazione finora discusse.

Stabiliti i solidi di cristallizzazione di due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono conoscere: il punto O, le curve O_2O , O_3O , O_4O , il numero di isoterme che si vuole sulle superficie GO_2OO_4 , IO_3OO_4 e quindi anche queste superficie, il tutto operando allo stesso modo che si è indicato parlando delle sezioni fatte con piani passanti per gli spigoli del tetraedro.

La sezione ARS concorre anche a far conoscere le superficie di separazione secondaria MO_1OO_2 , HO_1OO_4 , LO_1OO_3 , perchè essa individua le curve pm , rm , qm che giacciono su queste superficie, e la sezione $A\rho\sigma$ l'altra superficie NO_2OO_3 , perchè individua la curva $\mu\pi$ giacente su questa superficie.

Si vede quindi che anche a mezzo di sezioni fatte con piani passanti per un vertice e parallele ad uno spigolo del tetraedro è possibile arrivare a conoscere il sistema quaternario. Anzi con queste sezioni si giunge allo scopo più speditamente che non con le sezioni descritte nella I Nota, perchè con due sezioni come ARS e $A\rho\sigma$ si possono determinare — teoricamente almeno — due superficie di separazione secondaria, mentre con due sezioni fatte con piani passanti per uno stesso spigolo veniva a determinarsi una sola di queste superficie.

Vedremo in seguito come si può arrivare a stabilire il diagramma del sistema quaternario operando con sezioni parallele alle faccie del tetraedro.