

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

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

Per mostrare come in pratica ci si possa servire delle conoscenze acquisite con la discussione fatta recentemente da me e Sirovich sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con lacuna di miscibilità allo stato solido ⁽²⁾, e per mostrare nello stesso tempo l'utilità che si ha a servirsi dei principii allora stabiliti per la delimitazione dei diversi campi di stato in cui viene a trovarsi diviso il triangolo delle concentrazioni, svolgo qui la teoria dell'andamento della solidificazione nei miscugli ternari di argento-stagno-piombo.

Le considerazioni che espongo vanno perciò a completare le brevi osservazioni teoriche che in un precedente lavoro sul sistema argento-stagno-piombo ho premesso alla esposizione delle esperienze ⁽³⁾.

Recentemente R. Sahmen ⁽⁴⁾ ha ampiamente discusso tre casi di cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità estesa fino ai sistemi binari limiti, e comprendenti rispettivamente un punto eutettico od un punto invariante, di primo o di secondo ordine, i quali rientrano nel 3° tipo dei casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato solido da noi trattati ⁽⁵⁾. La discussione che qui espongo riguarda invece un sistema con due punti invarianti, un eutettico e un punto di trasformazione di primo ordine, e senza cristalli misti ternari.

La supposizione che si fa è che il sistema AB (Sn-Ag) (fig. 1) presenti un composto D (Ag₃Sn) il quale non forma cristalli misti con A (Sn) e li forma invece con B (Ag), ma fino ad una certa concentrazione; il sistema BC (Ag-Pb) non presenti cristalli misti, e il sistema CA (Pb-Sn) presenti cristalli misti in un certo intervallo di concentrazione verso C (Pb).

La superficie ζ_s del sistema ternario, ammettendo che in questo non compaiano nè cristalli misti ternari nè composti ternari, è qui tutta costituita dalla superficie binodale, e per determinarne le caratteristiche basta far ruotare un piano che, mantenendosi tangente alle curve $\zeta_s(AB)$ e $\zeta_s(AC)$, vada successivamente descrivendo la superficie cercata.

La $\zeta_s(AB)$ è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ del punto A va a quella del punto D, da un altro segmento di retta che

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

⁽²⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 417, 478, 569, 621 (1911).

⁽³⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 813 (1911). Nella fig. 1 di questo lavoro a pag. 816 il vertice n della retta Dn deve immaginarsi coincidente con e'' .

⁽⁴⁾ Zeit. Phys. Ch., 79, 421 (1912).

⁽⁵⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 631 (1911).

dalla ordinata ζ di D va a quella di r , e da un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di r a quella di B — r è la composizione del cristallo misto limite di D e B —.

La $\zeta_s(AC)$ è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ di A va a quella di s , e di un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di s alla ordinata ζ di C — s è il cristallo misto limite di A e C —.

La $\zeta_s(BC)$ è un segmento di retta che dalla ordinata ζ di B va a quella di C.

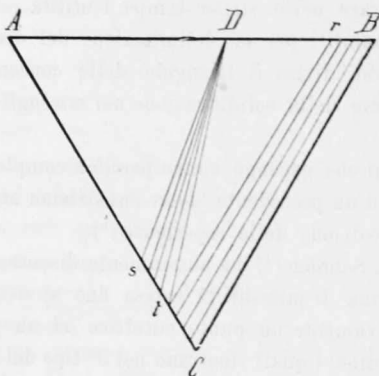


FIG. 1.

Il piano generante la superficie ζ_s può quindi considerarsi partente dalla posizione individuata dai due segmenti retti di $\zeta_s(AB)$ e $\zeta_s(AC)$, i quali partono entrambi da $\zeta_s(A)$ e vanno l'uno al punto $\zeta_s(D)$ e l'altro al punto $\zeta_s(s)$. In questa posizione il piano generatore della superficie binodale individua il triangolo di tre solidi ADs. Con movimento successivo, esso piano, pur sempre passando per il punto $\zeta_s(D)$, si muove sul segmento di curva della $\zeta_s(AC)$ fino a comprendere il punto $\zeta_s(r)$, e quindi il segmento di retta $\zeta_s(Dr)$, determinando così un nuovo triangolo di tre solidi $\zeta_s(Drt)$. Abbandonata questa posizione, il nostro piano, mantenendosi sempre tangente alla $\zeta_s(AB)$ ed alla $\zeta_s(AC)$ sulla parte curva di esse, termina di descrivere la superficie ζ_s quando la generatrice della superficie binodale originatasi va a passare per i punti $\zeta_s(B)$ e $\zeta_s(C)$.

La superficie ζ_s — se, come si fa l'ipotesi, non si presentano lacune di miscibilità allo stato liquido —, è costantemente concava, e, se si prende a considerare il sistema ad una temperatura tanto bassa che tutti i possibili miscugli esistano solo allo stato solido, giace tutta al di sopra della ζ_s .

In questo caso, nel triangolo delle concentrazioni possono distinguersi quattro campi. Nel campo ADs ogni miscuglio è scisso nei tre solidi A,

D, s; nel campo sDt ogni miscuglio è costituito di composto D e di un cristallo misto binario della serie st ; nel campo Dtr ogni miscuglio risulta di composto D e di cristalli misti r e t ; e in fine nel campo $tBCr$ ogni miscuglio è costituito di due solidi, un cristallo misto binario della serie rB e uno della serie tC .

Innalzando la temperatura, le due superficie si vanno avvicinando, finchè la ζ_1 tocca la ζ_s .

Per trattare del caso che ci interessa, supporremo che il primo contatto avvenga nel triangolo di tre solidi ADs. Con successivo innalzamento di

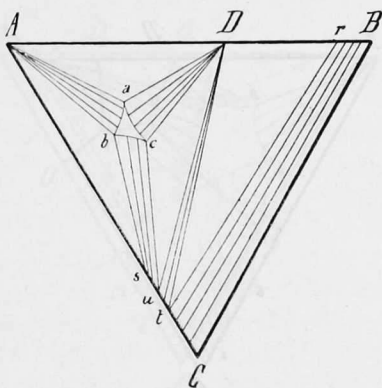


FIG. 2.

temperatura la ζ_1 passa al di sotto della ζ_s , ed è possibile tirare tre piani individuanti tre triangoli di tre fasi dei quali due passano rispettivamente per i punti $\zeta_s(A)$, $\zeta_s(D)$ e $\zeta_s(A)$, $\zeta_s(s)$ e sono tangenti alla superficie ζ_1 , ed il terzo, passando per D, oltre ad essere tangente alla ζ_1 , è anche tangente alla parte rigata della superficie ζ_s compresa al di sopra del campo Dst .

I tre triangoli di tre fasi ora detti sono raccordati da tre falde rigate della superficie di regola individuante gli equilibri eterogenei, le proiezioni delle quali sono indicate nella fig. 2.

Nel triangolo delle concentrazioni compare quindi il campo abc ove esistono miscugli liquidi omogenei.

Per innalzamento della temperatura i punti a , b , c vanno descrivendo le curve di equilibrio univariante convergenti nel punto di primo contatto delle superficie ζ , ed i triangoli di tre fasi ADa , Asb mantengono i loro vertici di solido passanti rispettivamente per i punti A, D, ed A, s, mentre il triangolo di tre fasi Dct va via via descrivendo col suo lato Du il campo di corrispondenza di D col cristallo misto della serie st .

Questo, finchè il punto u non sia andato in t . Quando questo succede si ha un punto invariante, il quale, data la posizione del punto c rispetto ai vertici del triangolo di tre solidi Dtr , deve essere un punto di trasformazione di primo ordine.

Per successivo innalzamento di temperatura, il quadrilatero, che si è formato quando il punto u si è portato in t , si scinde in due triangoli secondo la diagonale rc , e il triangolo delle concentrazioni si presenta allora diviso nei campi che sono indicati nella fig. 3.

Mentre i vertici d e c dei due triangoli Ddr e zcv descrivono due curve di equilibrio monovariante, il vertice D del primo triangolo si mantiene ivi,

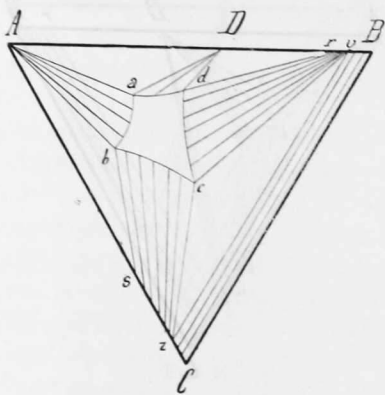


FIG. 3.

il vertice r si mantiene nel punto individuante il cristallo misto limite della serie Br , ed il lato vz va successivamente descrivendo il campo di corrispondenza dei due cristalli misti binari, l'uno appartenente alla serie rB , l'altro alla serie tC (vedi fig. 2).

Quando il lato vz va a coincidere con il lato BC , anche il vertice c si deve portare su BC . Nel nostro caso però, prima che c si porti su BC , il vertice b si sarà portato sul lato AC , e il vertice a sul segmento AD . Con successivo innalzamento di temperatura il punto d si porterà anch'esso sul segmento AD . Infine i quattro segmenti di curva ab , bc , cd , da andranno scomparendo nella maniera nota, e, quando essi saranno scomparsi, tutti i miscugli esisteranno stabilmente solo allo stato liquido.

Per studiare i fenomeni di solidificazione, tracciamo nel triangolo delle concentrazioni le linee di equilibrio univariante ed i punti invarianti. Si ottiene così la fig. 4 dove è segnata anche la proiezione della superficie finale di solidificazione, proiezione che si presenta simile a quella della superficie

binodale mentre ne è ben diverso il significato. Infatti, mentre la superficie binodale è individuata completamente per ogni temperatura e va variando di forma e di posizione col variare di questa, la superficie di solidificazione viene ad essere descritta col variare della temperatura, e ad ogni temperatura corrisponde una unica linea che è l'isoterma relativa.

Nel caso di cui si tratta, la superficie finale di solidificazione risulta costituita di una falda rigata a generatrici orizzontali staccantisi dal piano $t(BC)$ ed abbassantisi verso il vertice A fino al di sopra dei punti r, t ; comprende poi un triangolo di cui i vertici si trovano alla stessa altezza rispettivamente sui punti D, t, r , e quindi una falda elicoidale a generatrici

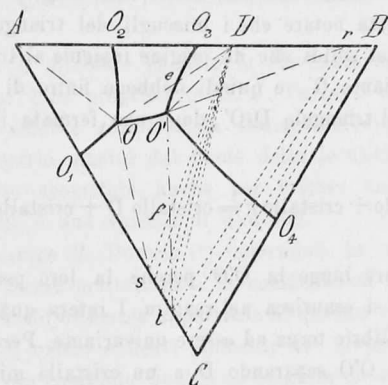
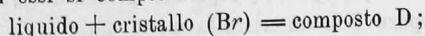


FIG. 4.

orizzontali, le quali, partendo dalla orizzontale al di sopra di Dt , si abbassano fino al di sopra di s , mantenendosi appoggiate alla verticale per D . Infine la superficie termina con un triangolo i cui vertici si trovano alla stessa altezza sulle verticali per A, D ed s .

Tutti i miscugli del campo $BCtO'rB$, separando primariamente un cristallo misto binario della serie Ct o Br , pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_4O' : però quelli compresi nel campo $BCtrB$ danno origine a liquidi che non giungono in O' , ed al termine della solidificazione risultano costituiti di due cristalli misti binari, uno della serie Br , l'altro della serie Ct .

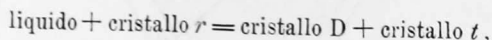
I miscugli compresi nel campo $rO'O_3Dr$ pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_3O' separando primariamente un cristallo misto della serie Br ; però, di essi, solo quelli del triangolo $DO'r$ pervengono con separazione secondaria in O' . Quelli del campo $O_3O'DO_3$, giunti sulla O_3O' , la seguono, finchè in essi si compie la reazione



ma, data la loro posizione, dopo che il punto che li rappresenta è stato toccato dal lato rd (fig. 3) del triangolo di tre fasi, essi vengono toccati dal lato Dd : allora l'intera quantità di cristallo (Br) scompare, l'equilibrio torna ad essere bivariante, il liquido abbandona la curva O_3O' e, seguitando a separare D , si porta sulle curve univarianti $O_2O, O'O$, a seconda che appartiene rispettivamente al campo DeO_3D oppure $DeO'D$.

Giunto il liquido su queste curve, esso separa, oltre a D , rispettivamente il solido A o il cristallo misto della serie ts , e si porta in O dove finisce di solidificare separando A, D ed s .

Circa la fine della solidificazione dei miscugli compresi nel quadrilatero $rtO'D$ — i quali abbiamo visto che danno tutti origine ad un liquido che perviene in O' — basta notare che i miscugli del triangolo Drt sono compresi nel triangolo dei solidi che dà origine insieme al triangolo di tre fasi DtO' al punto invariante O' , e quindi debbono finire di solidificare in O' , mentre i miscugli del triangolo DtO' , dopo una fermata in O' ove ha luogo la reazione



seguitano a solidificare lungo la $O'O$ perchè la loro posizione è tale che, prima che il liquido si esaurisca nel reagire, l'intera quantità di r presente è scomparsa, e l'equilibrio torna ad essere univariante. Perciò il liquido originatosi segue la linea $O'O$ separando D e un cristallo misto della serie st , e quindi i miscugli del triangolo Dft terminano di solidificare prima di arrivare in O , venendo essi toccati dal lato di corrispondenza solido-solido del triangolo di tre fasi che dà origine alla falda elicoidale della superficie di solidificazione che si estende al di sopra del triangolo Dst . I miscugli del triangolo $DO'f$ danno origine a liquidi che pervengono in O , dove completano la solidificazione separando A, D, s .

I miscugli del campo $O'tsOO'$, dopo aver separato primariamente un cristallo della serie C_s , pervengono sulla linea di equilibrio univariante OO' : i miscugli del triangolo fts terminano di solidificare separando secondariamente D e un cristallo misto della serie ts , senza giungere in O , e i miscugli del campo $O'fsOO'$ pervengono, con separazione secondaria di D e di un cristallo misto della serie ts , in O , dove finiscono di solidificare separando i solidi A, D, s .

I miscugli del campo O_3O_1O giungono sulla curva di equilibrio monovariante O_1O separando primariamente un cristallo misto della serie C_s , e, dopo aver separato secondariamente A ed s , terminano di solidificare in O separando A, D ed s .

I miscugli del campo $O_3O'OO_2$ separano primariamente D , secondariamente D ed A , oppure D e un cristallo misto della serie ts a seconda che

appartengono al campo $O_3eOO_2O_3$ oppure all'altro $eOO'e$, e terminano di solidificare in s , separando A, D ed s .

I miscugli del campo $O_2OO_1AO_2$ separano primariamente A, secondariamente A e D oppure A ed S a seconda che appartengono al campo AO_2OA oppure a quello AOO_1A , e terminano di solidificare in O separando A, D ed s .

Mineralogia. — *Sulla identità della sinchisite con la parisite.*
Nota del dott. E. QUERCIGH ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, il minerale parisite fu rinvenuto nei giacimenti di smeraldo di Muso dal loro proprietario J. J. Paris, e riconosciuto come una nuova specie dal celebre collezionista italiano Medici Spada, che propose dapprima di chiamarlo musite dal nome della località, poi, più tardi, parisite, in onore dello scopritore, anche per evitare una confusione possibile con la mussite, che è una varietà di diopside.

L'illustre chimico R. Bunsen ⁽²⁾ determinò, in un cristallo avuto dal Medici-Spada, la forma cristallina e la composizione chimica della parisite, e riconobbe che questo minerale appartiene al sistema esagonale e costituisce un fluocarbonato di calcio e degli elementi del gruppo del cerio.

Una nuova e più completa analisi fu eseguita da A. Damour e H. Sainte-Claire Deville ⁽³⁾, ed oltre al confermare i risultati del Bunsen, fece conoscere le quantità rispettive degli elementi rari. Ulteriori studi cristallografici si devono al Des Cloizeaux ⁽⁴⁾, che pubblicò anche le determinazioni degli indici di rifrazione dovute al de Sénarmont, ed al Vrba ⁽⁵⁾: ambedue confermarono il carattere esagonale del minerale.

Nel 1894 G. Nordenskjöld ⁽⁶⁾ riferì alla parisite alcuni piccoli cristalli provenienti da Narsarsuk in Groenlandia, quantunque, a differenza della parisite tipica di Muso, fossero romboedrici. Un'analisi approssimativa, eseguita su quantità molto piccola di sostanza, dette al Nordenskjöld valori in sufficiente accordo con quelli fino allora ottenuti per la parisite.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo. Mi è grato ringraziare una volta per tutte il prof. Zambonini per l'interessamento che mostra per i miei studi.

⁽²⁾ Ann. Chem. Pharm., 1845, LIII, 147.

⁽³⁾ Compt. rend. 1864, LIX, 270.

⁽⁴⁾ Traité de Minéralogie, 1874, II, 162.

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. Kryst., 1888, XV, 210.

⁽⁶⁾ Geol. Fören. Förh., 1894, XVI, 336.