

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

Astenendomi dal giudicare questa sua opinione, mi preme notare che essa non trova nessun appoggio nel ragionamento criticato. Dalla suddetta equazione non venne dedotta nessuna relazione esatta (e neppure nessuna erronea), ed essa non venne dedotta con nessun ragionamento. Essa, che è contenuta in un brevissimo inciso « (cioè  $p dv = -v dp$ ) » è dovuta unicamente al seguente errore di trascrizione, sfuggito appunto perchè non se ne fece uso.

Ponendo, nella relazione  $p(v - v') = v(h - h')$ ,  $dv$  invece di  $v - v'$ , sbadatamente, parve naturale di porre  $h - h' = dh$  ossia  $= dp$ . Invece, siccome quando la pressione passa da  $p + h$  a  $p$ , il volume varia da  $v$  a  $v'$ , se  $v - v' = dv$  sarà  $h = dp$ . (Inoltre  $h$  ed  $h'$  sono due diversi  $dp$ : totale il primo, causato dalla variazione del volume e della temperatura; parziale l'altro, causato dalla variazione della sola temperatura; e la loro differenza non potrebbe esser rappresentata da un solo simbolo).

Quindi, siccome dalla relazione  $k = h/(h - h')$ , esatta nel caso suddetto di variazioni infinitesime, si ricava  $h - h' = kh = kdp$ , la relazione  $p(v - v') = v(h - h')$  avrebbe dovuto esser trascritta  $p dv = -v dp/k$ .

Il valore esatto dell'equivalente meccanico è stato dedotto invece dalla espressione approssimata del lavoro  $v(h - h')$ , che rimane quindi (nelle condizioni dell'esperienza) dimostrata.

*Chimica. — Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. V: Sul cosiddetto sottocloruro di bismuto.* Nota di L. MARINO e R. BECARELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Riferiamo in questa Nota i risultati delle ricerche da noi proseguite sul sistema bismuto-cloro, in analogia con quanto abbiamo già fatto a proposito dei miscugli di bismuto-iodio e di bismuto-bromo (1).

Presentandosi anche qui le stesse cause di errore per quelli già ricordati, fu necessario servirsi dei soliti tubi e operare sempre su 50 gr. di miscuglio, che riscaldavamo nel solito dispositivo. Data l'avidità con la quale il tricoloruro attira l'acqua, non trovammo conveniente di preparare sinteticamente, meno che per le concentrazioni a basso tenore in cloro, i nostri miscugli negli stessi tubi nei quali doveva più tardi essere eseguita la fusione. Si finisce sempre coll'introdurre qualche traccia di umidità che non è più cosa facile eliminare. È vero che le ulteriori esperienze ci hanno dimostrato non essere i risultati termici influenzati da piccole quantità di ossicloruro; ma queste nel caso nostro, dovevano essere assolutamente evitate, sia perchè occorreva stabilire la natura della sostanza solida che si genera intorno a

(1) Ved. Rend. R. Acc. Lincei, XXI [5], pag. 695; ibid. XXIV [5], pag. 625; ibid. XXV [5] pag. 105 e 171. Per quanto riguarda il contributo sperimentale portato da ciascuno di noi nell'esecuzione del presente lavoro, vedere la Nota II in questi Rendiconti, XXIV [5], pag. 625.

300°, sia perchè le tracce d'acqua, pur reagendo per dare ossicloruro, finiscono sempre col provocare la rottura dei tubi. Preferimmo perciò preparare tutti i nostri miscugli per aggiunta di bismuto al tricloruro anidro. Questo proveniva dalla ditta Kahlbaum o dalla ditta Erba, ed era sempre risublimato nel vuoto entro tubi di vetro a pareti spesse e del diametro di circa 3 cm., strozzati a metà in modo da lasciare un foro di circa 1 cm. Finita la sublimazione, si chiudevano alla lampada le estremità del tratto di tubo in cui trovavasi il prodotto anidro il quale rimaneva così conservato fino al momento di adoprarlo. La miscela fusa era mantenuta varie ore a 370° e 380° prima di prendere la curva di raffreddamento, la quale veniva sempre controllata per quattro o cinque volte, rifondendo la massa e rilasciandola per altre due ore o tre all'anzidetta temperatura. Tanto le curve di raffreddamento quanto quelle di riscaldamento furono ripetute varie volte su nuovi miscugli operando nello stesso modo; e i risultati ottenuti furono sempre gli stessi. La velocità di raffreddamento era di circa 1°,5 per minuto primo. La coppia veniva sovente controllata prendendo come punti fissi delle scale, oltre lo zero e il cento, i punti di fusione dello stagno (232°) e zinco (419°). Il bismuto adoperato fonde allora a 272°. Le letture del galvanometro si facevano ogni minuto.

Riportiamo nella seguente tabella i risultati ottenuti per una delle numerose serie di miscugli impiegati. Ci dispensiamo dal riportare altre serie di dati perchè essi differiscono assai poco da questi e quindi nulla aggiungerebbero alle conclusioni che da essi potremmo ritrarre.

TABELLA I.

% in grammi di		% in atomi di		Temperatura alla quale la coppia comincia a risalire	Temperatura alla quale è risalita la coppia: 1° arresto	2° arresto
Bi	BiCl <sub>3</sub>	Bi	Cl			
100	0	100	0		272°	—
95	5	90.8	9.2	244°.5	264	—
90	10	82.9	18.1	244	264	—
80	20	70.1	29.9	240	261	190
70	30	60.6	39.4	247	260	178
60	40	51.9	48.1	238	256	182
50	50	45.4	54.6	240	256	190
40	60	40.0	60.0	237	255	190
30	70	35.3	64.7	239	249	190
20	80	31.5	68.5	233	237	197
10	90	28.0	72.0	—	212	—
0	100	24.6	75.4	—	224	—



A giudicare dai dati qui riportati e da quelli numerosissimi ottenuti in analoghe esperienze, si dovrebbe concludere che si ha da fare con un sistema di due strati conforme a quanto risulta dalle antiche ricerche di Weber (1) nonchè da quelle più recenti di Eggink (2). Questo però non si verifica se non al disopra di una certa temperatura, giacchè, come già osservammo nella nostra Nota sul sistema bismuto-bromo (3), al disotto di 315° da uno degli strati liquidi si origina una massa solida che è formata, come dimostreremo meglio, da cristalli misti. Quando noi facciamo solidificare i singoli miscugli fusi, vediamo che, per determinati limiti di concentrazione, come per il caso del bromo, la massa solida apparentemente omogenea si divide con grande facilità in due parti: una superiore nera, assai più igroscopica della corrispondente massa bromurata, tessuta di una grande quantità di bellissimi cristalli aghiformi neri; ed una inferiore, assai compatta all'interno, di splendore metallico, ben cristallizzata e coperta all'esterno da una pellicola nera. Le quantità assolute di queste due masse separabili variano col variare della concentrazione dei varii miscugli. Anche qui il blocco metallico è sensibilissimo alla luce, e, in poco tempo, non solo perde la sua lucentezza ma diviene prima iridescente, poi grigio-azzurro per la presenza del tricloruro che tiene disciolto.

Lo strato superiore nero, come per il prodotto bromurato non contiene una sostanza sola; difatti, riscaldando a 230° nei soliti tubi muniti di strozzatura la massa nera ottenuta da due miscugli precedentemente fusi (4), uno al 46,06 % e l'altro al 24,85 % di  $\text{BiCl}_3$ , passa attraverso il setto una sostanza che, quando è solida, costituisce una massa nera igroscopicissima, mentre rimane un reticolato cristallino il quale fonde in un intervallo di temperatura superiore a 270°. Il blocco metallico fonde fra 230° e 270°. Quale sia il contenuto in cloro delle singole masse separate, determinato con un procedimento analogo a quello usato per il bromo, si vede chiaramente nell'ultima colonna della seguente

(1) Pogg. Ann. 107, 597.

(2) Zeit. für Phys. chem. 64 (1908) 490.

(3) Rend. R. Acc. Lincei 25 [5] pag. 105 e 171.

(4) Ogniqualvolta diciamo di aver operato su miscugli fusi, intendiamo che essi furono preparati con tutte le precauzioni precedentemente descritte.

TABELLA II.

Composizione del miscuglio	Sostanza fusa		Sostanza non fusa a 270°	Sostanza analizzata gr.	Ag NO <sub>3</sub> % consumato	% in cloro gr.
	a 230° gr.	fra 230°-270° gr.				
46.06 %	26.44 %	36.56 %	37.00 %	0.3576	21.2	22.23
di				0.7800	0.7	0.33
Bi Cl <sub>3</sub>				0.4521	18.1	15.02
24.85 %	4.40 %	67.5 %	28.1 %	0.3586	23.8	24.91
di				0.5905	0.5	0.32
Bi Cl <sub>3</sub>				0.4599	27.4	22.33

Per le ragioni già dette a proposito dei miscugli di bismuto e bromo, i valori riportati non sono da considerarsi come assoluti. Anche qui infatti, se si ripete sulla massa cristallina già ottenuta una nuova separazione su rete di nichel e si analizzano i cristalli, i valori si avvicinano sicuramente di più al contenuto reale in cloro (per la stessa sostanza cristallina separata dal miscuglio al 46,6 % di Bi Cl<sub>3</sub> riportata nella tabella, invece di 15,02 si trova 15,71 % in cloro).

Vediamo ora per qual via si può giungere a stabilire la natura di questi cristalli. Se consideriamo l'andamento delle curve di raffreddamento quali risultano dalla tabella 1<sup>a</sup> a pag. 222 e dalla figura 1<sup>a</sup>, ben poco a questo riguardo si può da esse dedurre. Infatti tutte le curve di raffreddamento dei miscugli dal 5 all'80 % di Bi Cl<sub>3</sub> non sempre mostrano, per una temperatura superiore ai 270° gradi, arresti o cambiamenti di direzione, ma discendono regolarmente fino a 235° e anche 230°. A questa temperatura si ha un notevole sviluppo di calore che, come per l'analogo caso del sistema bismuto-bromo, fa risalire bruscamente la coppia anche di circa 20°. Si origina così anche in questo sistema un fenomeno che ha tutto l'aspetto di una sopraffusione. Però, per le ragioni già allora ricordate, esso non deve interpretarsi come un sopraraffreddamento.

Anche introducendo, a diverse temperature superiori a quella per la quale notasi il fenomeno, un po' di sostanza solida, corrispondente ai tre stati di diverso punto di fusione, ottenuti per precedente riscaldamento dei miscugli alla stessa concentrazione, esso permane sempre. Per far cadere i germi di cristallizzazione senza dover riaprire i tubi, essi venivano prima introdotti in una rigonfiatura laterale del tubicino adduttore, e fatto il vuoto si

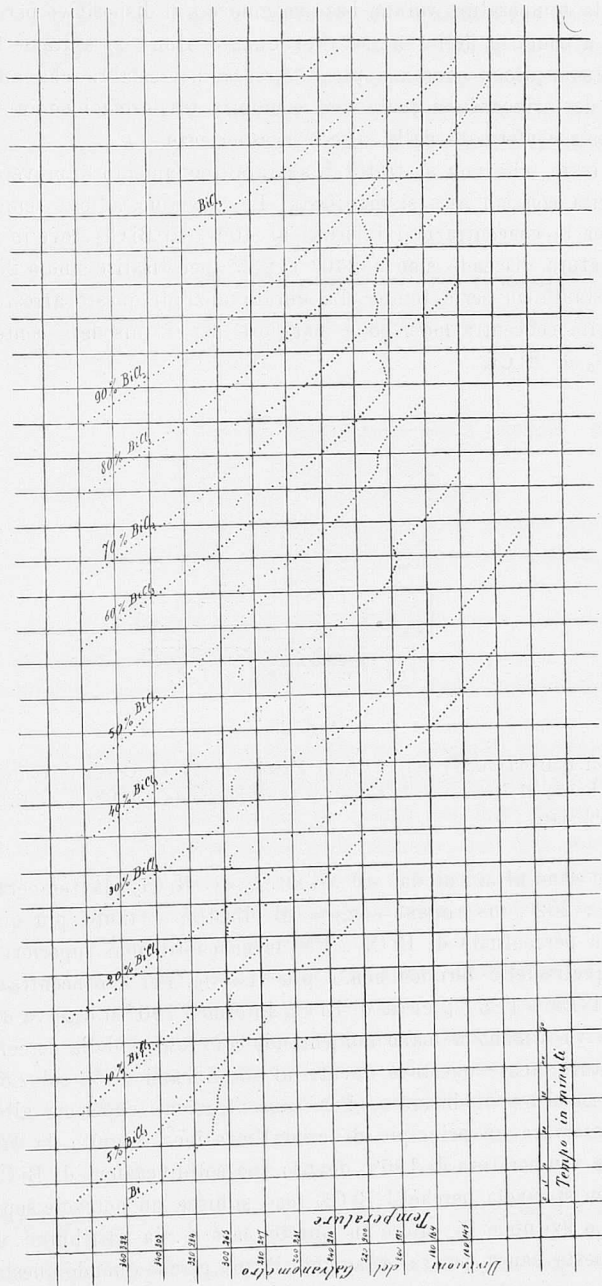


Fig. 1. — Curve di raffreddamento. Sistema Bi-Bi Cl<sub>3</sub>

strozzava il capillare nel modo solito alla pompa. Raggiunta nel raffreddamento la temperatura voluta, bastava muovere il dispositivo perchè i germi venissero a contatto della massa. Per quanto allora si agitasse fortemente, non si ottenne alcun cambiamento. Perciò a noi sembra che anche qui il fenomeno deve riguardarsi quale vera e propria trasformazione in solido come meglio resta confermato dalle ulteriori esperienze.

Del resto, che non si tratta di sopraraffreddamento lo proverebbe anche la regolarità con cui esso si manifesta. Lo troviamo, ad es., sempre evidentissimo per le concentrazioni inferiori al 40 % di  $\text{BiCl}_3$ , ove in alcuni casi la temperatura discende sino a  $240^\circ$  e  $235^\circ$  per risalire sino a  $262^\circ$  e mantenersi costante un certo tempo. La durata anzi di questo arresto varia col variare della concentrazione, ed è maggiore per i miscugli contenenti dal 5 al 10 % di  $\text{BiCl}_3$ .

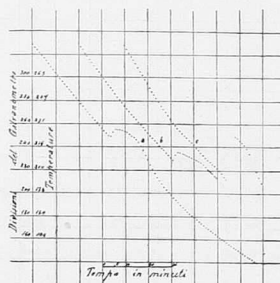


FIG. 2.

a, Curva di raffreddamento del  $\text{BiCl}_3$  di Kahlbaum. — b, Curva di raffreddamento del  $\text{BiCl}_3$  di Erba. — c, Curva di raffreddamento del  $\text{BiCl}_3$  di Erba da noi risublimato.

Per le concentrazioni dal 40 all'80 % di  $\text{BiCl}_3$ , la temperatura non risale più a  $262^\circ$ , ma rimane sempre al disotto, e tanto più quanto più grande è la percentuale di  $\text{BiCl}_3$ . Per le concentrazioni superiori all'80 % di  $\text{BiCl}_3$  quell'effetto termico non è più visibile. Per le concentrazioni comprese fra il 15 e l'85 % circa di  $\text{BiCl}_3$  intorno a  $190^\circ$  si osserva un secondo arresto che va a mano a mano aumentando col crescere della percentuale del  $\text{BiCl}_3$ . Naturalmente questo è dovuto al solidificarsi della soluzione di bismuto in tricloruro di bismuto. Per concentrazioni superiori all'85 % si dovrebbe osservare un principio di cristallizzazione, seguito da un arresto intorno alla temperatura di  $190^\circ$ , dovuto alla solidificazione di  $\text{BiCl}_3 + \text{Bi}$ ; ma esso non si rivela perchè il  $\text{BiCl}_2$  fuso subisce un notevole sopraraffreddamento. Lo sviluppo di calore in questo caso è da attribuirsi esclusivamente a questa causa, per varie ragioni. Primo perchè quando questo avviene la massa è ancora del tutto liquida, poi si riesce talora ad impedirlo con



una forte agitazione ed è tanto maggiore quanto più puro è il  $\text{BiCl}_3$ , come si rileva dalle curve riportate nella figura 2<sup>a</sup>. L'andamento generale delle curve ottenute dai singoli miscugli per ciò che riguarda la formazione dei cristalli presenta dunque molte incertezze, per cui la natura loro dev'essere dedotta da altre considerazioni, che esporremo in una prossima Nota insieme con altre esperienze, dall'insieme delle quali è dato trarre le definitive conclusioni su questo sistema.

**Mineralogia.** — *Note preliminari su alcuni minerali del giacimento metallifero di Borgofranco d'Ivrea* (1). Nota di G. LINCIO, presentata dal Socio C. VIOLA.

Del giacimento metallifero di Borgofranco, sulla sinistra della Dora Baltea, non si hanno che scarse e sommarie notizie.

Jervis e Baretto (2) ci indicano i seguenti minerali:

pirrotina nichelio-cobaltifera con calcopirite in piccola quantità;  
arsenico nativo, aurifero (fino a 0.0015 % Au), abbondante, associato a baritina;

panabase bismutifero con ganga dolomitica;

galena, pirite, arsenite ed orpimento.

Il giacimento sarebbe localizzato in micaschisti metamorfici mineralizzati.

Anni or sono, mi proposi d'intraprendere uno studio di tale accentramento di minerali, interessante tanto dal lato mineralogico quanto da quello genetico, e mi recai a Borgofranco; ma ne rimasi ben tosto deluso. Le condizioni di abbandono e l'inaccessibilità delle miniere, già colà esercite, non mi permisero le ricerche prefissemi, e dovetti limitarmi allo studio del materiale, consistente prevalentemente in arnioni d'arsenico nativo, che si trovava ancora in quantità presso lo stabilimento.

In questi arnioni notai che, talora, fra strato e strato del metallo s'interpone uno straterello di un minerale di color grigio piombo, finemente fibroso, con fibre normali alla superficie degli strati incassanti. Detto minerale è meno ossidabile dell'arsenico, e come tale, e per la sua fibrosità, lo si può riconoscere anche su campioni già alquanto alterati dall'azione dell'aria e dell'umidità.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Modena, 10 febbraio 1916.

(2) Jervis, *I tesori sotterranei dell'Italia*, 1873; parte prima, pag. 115; Baretto, *Geologia della provincia di Torino*, 1893, pag. 664.