

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.  
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

*stica di altri fattori, nei quali ha certo gran parte la distribuzione del vapore d'acqua e del pulviscolo.*

Mi è grato di esternare i più vivi ringraziamenti al Prof. A. Bemporad, direttore del R. Osservatorio di Capodimonte (Napoli), ed al Professor Giovanni Platania per gli affettuosi consigli dei quali mi sono stati larghi nel presente lavoro.

**Chimica.** — *Sulla solubilità allo stato solido del bismuto e del cadmio nel piombo.* Nota di CLARA DI CAPUA, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO.

Come è noto, il metodo di ricerca che va col nome di analisi termica non consente, nella maniera in cui viene ordinariamente adoperato, una misura rigorosa dei tempi di arresto. Esso permette perciò solo conclusioni approssimate nei riguardi dei punti caratteristici di un diagramma di stato: composizione degli eutettici, dei composti, dei cristalli misti saturi, ecc.

Un metodo preciso è quello impiegato da Mazzotto per un certo numero di coppie di leghe facilmente fusibili già in una epoca in cui mancavano ancora le basi teoriche per la conoscenza della intima struttura delle leghe<sup>(1)</sup>.

Mazzotto ha calcolato dalle velocità di raffreddamento e riscaldamento delle leghe, le quantità di calore che vengono svolte e rispettivamente assorbite da 1 Kg. di lega durante il compiersi delle variazioni di stato. Rappresentando graficamente queste quantità di calore in funzione della temperatura, egli ottenne delle curve che hanno lo stesso aspetto delle ordinarie curve temperatura-tempo (curve di riscaldamento e raffreddamento). Anche nelle curve del Mazzotto, come in queste, l'inizio della cristallizzazione si avverte con un gomito, la solidificazione eutettica con un tratto orizzontale: questo tratto orizzontale è proporzionale alla quantità di eutettico esistente nella lega e si può utilizzare per costruire i diagrammi.

Il metodo del Mazzotto è lungo a eseguirsi e in alcuni casi, che indicherò in seguito, per le condizioni sperimentali in cui si opera, dà risultati meno vicini al vero che gli altri metodi.

Fra questi più semplice e di manualità più facile è il metodo adoperato da Plato<sup>(2)</sup> per la misura dei calori di fusione di alcuni sali e per la costruzione dei diagrammi di fusione esatti di alcune coppie saline. Esso consiste nel regolare la velocità di raffreddamento del forno in modo che le temperature che questo va successivamente assumendo vengano a trovarsi sopra una linea retta: ciò si ottiene diminuendo lentamente e regolarmente

<sup>(1)</sup> Memorie dell'Istituto Lombardo [3] 7, 1 (1891).

<sup>(2)</sup> Zeit. Phys. Ch., 55, 721 (1906); 58, 350 (1907).

l'apporto di calore al forno, a mezzo di una resistenza mobile sussidiaria, in un circuito di cui è parte la spirale che riscalda il forno stesso.

Le curve, che con tale metodo si ottengono, permettono:

1° di calcolare i tempi di arresto riferiti all'unità di massa di sostanza che solidifica;

2° di calcolare i tempi di arresto riferiti all'unità di massa di sostanza per una velocità di raffreddamento uguale in tutti i casi a 1;

3° di calcolare i calori di fusione delle sostanze dal confronto dei risultati ottenuti con corpi a calore di fusione noto.

È possibile, secondo Plato, arrivare a calcolare pure i calori specifici; ai nostri scopi però questi non hanno interesse.

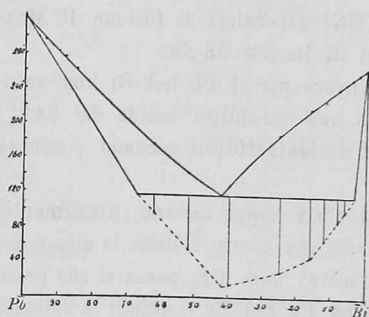


FIG. 1.

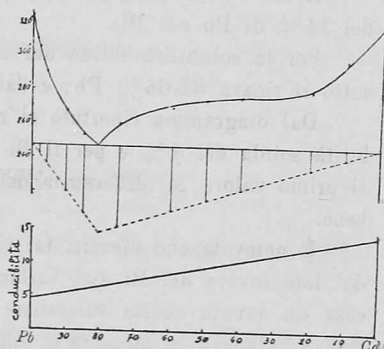


FIG. 2.

Il metodo di Plato non ha avuto fino ad ora alcuna altra applicazione oltre quelle fattene dall'autore stesso. Mi è sembrato pertanto opportuno applicarlo allo studio di leghe metalliche per descriverne diagrammi esatti.

I risultati ottenuti per le coppie Pb-Bi e Pb-Cd sono riportati nei due diagrammi (fig. 1 e 2).

I tempi di arresto riportati sui diagrammi si riferiscono alla massa 1 e alla velocità 1. Essi sono stati ricavati nella stessa maniera indicata da Plato per i corpi puri. È facile infatti dimostrare che anche per gli eutettici sono applicabili le costruzioni e le formule di Plato.

Le leghe di Pb-Bi sono state studiate da un gran numero d'autori (1). Il diagramma adottato per esse e riportato anche nelle tabelle del Landolt, è quello di Stoffel (2). Secondo esso, l'eutettico contiene circa il 42 % di Pb e i limiti di solubilità allo stato solido di Bi in Pb e di Pb in Bi sono a circa il 10 % in entrambi i casi.

Questi valori sono certamente inesatti.

(1) Mazzotto (loc. cit.); Heacock e Neville, *J. Chem. Soc.*, 61, 904 (1892); Charpy, *Contribution à l'étude des alliages*, Paris, 1901, p. 220; Shepherd, *Chemisches Centralblatt*, 1903, I, 223 e 435; Barlow, *Zeit. anorg. Chemie*, 70, 183 (1911).

(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 53, 150 (1907).

Estrapolando i valori di Mazzotto dalla parte del Bi si arriva alla conclusione che al massimo l'1% di Pb si può sciogliere nel Bi alla temperatura eutettica; ma neanche questo risultato può essere accettato.

E infatti basta pensare al modo di operare di Mazzotto (egli portava le leghe a fusione e poi immergeva crogiuolo con lega in un ambiente raffreddato a 0°) per dedurre che egli si trovava in presenza di velocità di raffreddamento eccessivamente forti le quali possono non permettere ai cristalli misti di omogeneizzarsi come richiederebbe la teoria, per modo che arrivano a cristallizzare in corrispondenza dell'eutettico anche leghe che dovrebbero essere costituite solo da cristalli misti omogenei.

E ciò è evidente perchè dai risultati di Barlow si arriva ad un tenore del 14% di Pb nel Bi.

Per la solubilità solida del Bi nel Pb, dai calori di fusione di Mazzotto si ricava 64-65% Pb, e dai valori di Barlow 68-69.

Dal diagramma riportato si ricava invece per il Pb nel Bi una solubilità solida del 4% e per il Bi nel Pb una solubilità solida del 34%. Il primo valore si differenzia da quello di Mazzotto; il secondo concorda bene.

È notevole che mentre dal lato del Pb i tempi variano linearmente, dal lato invece del Bi essi variano secondo una curva. È difficile dire a che cosa sia dovuta questa variazione non lineare: forse può pensarsi che possa avervi influenza la lentezza di diffusione del Pb nel Bi e quindi la velocità di raffreddamento. Con un raffreddamento molto più lento, in questo caso, anche dal lato del Bi i tempi di arresto dovrebbero presentare una variazione lineare.

Ad ogni modo la concordanza con i valori di Mazzotto è sufficiente: identità come si è visto non poteva aspettarsi data la differenza notevolissima nelle velocità di raffreddamento.

Le velocità con cui ho lavorato nel caso delle leghe Pb-Bi oscillavano di poco intorno a 1°,4 al minuto.

I risultati ottenuti per le leghe di Pb-Cd sono riassunti nel diagramma della fig. 2.

Come si vede, in questo caso non esiste quasi affatto solubilità solida del Pb nel Cd e viceversa. Questa conclusione non concorda con quanto finora si riteneva in proposito, giacchè il diagramma che si accettava per queste leghe e che è riportato nelle tabelle di Landolt, ammette una solubilità del 4% circa di Cd nel Pb.

Le mie conclusioni sono state convalidate anche dalla misura delle conducibilità specifiche. Queste variano linearmente dalla conducibilità del piombo a quella del cadmio, ed il diagramma relativo (fig. 2) esclude perciò senz'altro l'esistenza di solubilità solida.

G. C.