

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

di diametro delle particelle costituenti i raggi Röntgen, fosse nullo, l'assorbimento non dovrebbe essere molto minore di quello dei raggi catodici, mentre invece risulta enormemente minore. Qualora si volesse spiegare una tale differenza supponendo che per effetto d'una maggior velocità o della mancanza di carica elettrica queste particelle non risentissero l'azione degli atomi del corpo assorbente se non a distanza minima, molto minore del valore trovato per $e + e'$, si urterebbe tuttavia contro il fatto che questo assorbimento non è proporzionale alla densità del corpo assorbente come dovrebbe avvenire data la costituzione della materia quale risulta dalle considerazioni precedenti.

Bisogna dunque ammettere che i raggi Röntgen sono dovuti a una perturbazione nell'etere; e la mancanza di diffrazione e interferenze indicherebbe una mancanza di periodicità nella medesima. Siccome poi l'urto dei raggi catodici produce nei corpi una vibrazione regolare che è la fluorescenza, i raggi Röntgen potrebbero esser dovuti ad etere trascinato nel movimento dalle particelle di raggi catodici e rimasto libero quando la particella viene fermata. A tale proposito osserverò che m'è parso osservare ripetutamente in esperienze dirette a tale scopo che un filo di vetro reso fluorescente dai raggi catodici, appariva talora molto confuso a contorni sfumati quando veniva osservato attraverso e perpendicolarmente a uno spesso strato di raggi catodici, ciò che indicherebbe uno sconvolgimento prodotto nell'etere dal passaggio di essi raggi; però avendo dovuto interrompere le esperienze, che conto riprendere fra breve, non ho potuto assicurarmi dell'effetto accennato nè studiare tale effetto nella direzione d'essi raggi e con un rifrattometro interferenziale, nè verificare le varie conseguenze cui ho accennato in questa Nota.

Chimica fisica. — *Sugli equilibri nei sistemi di due e di tre componenti con una fase liquida.* Nota del dott. GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Io mi sono proposto come scopo del presente lavoro di confrontare l'andamento dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) delle miscele binarie coi corrispondenti fenomeni d'equilibrio delle miscele ternarie. Questo studio verrà limitato alle miscele che contengono una ed una sola fase liquida. (Gli equilibri nei sistemi ternari con due fasi liquide vennero e vengono tuttora studiati a fondo da F. A. H. Schreinemakers). Per raggiungere lo scopo da me prefisso occorre confrontare fra loro l'andamento dei fenomeni in miscele binarie e ternarie che realizzino equilibri dello stesso ordine.

Alla classificazione degli equilibri eterogenei provvede nel modo più completo la nota *regola della fase* di Willard Gibbs. Secondo questa, saranno

dello stesso ordine, e quindi fra di loro confrontabili, sistemi che — per miscele di n sostanze — constino di n , $n + 1$, od $n + 2$ fasi. Esaminiamo partitamente questi tre casi.

Il primo (n fasi) ci è dato nelle miscele binarie da sistemi di 2 fasi: miscela liquida e vapore; quindi da miscele non sature rispetto ad alcuno dei componenti; per le miscele ternarie da sistemi di 3 fasi: miscela liquida, vapore ed una fase solida, cioè da sistemi saturi rispetto ad uno solo dei componenti. Entrambi questi sistemi sono in quello stato che Gibbs chiama di equilibrio eterogeneo incompleto, e se si usa delle solite rappresentazioni grafiche, designando su uno degli assi coordinati le temperature, e sull'altro o sugli altri in un modo qualunque la composizione della miscela liquida, i luoghi di esistenza di tali sistemi sono superfici.

Il secondo caso ($n + 1$ fasi) è dato nelle miscele binarie da sistemi di 3 fasi: miscela liquida, vapore, ed una fase solida; nelle miscele ternarie da sistemi di 4 fasi: miscela liquida, vapore, e due fasi solide. Questi sistemi di $n + 1$ fasi godono di un equilibrio eterogeneo completo ed i loro luoghi d'esistenza sono curve, le quali, per le miscele binarie saranno curve di saturazione (congelamento o solubilità); per le miscele ternarie curve criodratriche.

Il terzo caso ($n + 2$ fasi) è fornito nelle miscele binarie da sistemi di 4 fasi: miscela liquida, vapore, e due fasi solide; nelle miscele ternarie da sistemi di 5 fasi: miscela liquida, vapore, e tre fasi solide. Luoghi d'esistenza di tali sistemi sono punti multipli; cioè rispettivamente: punti criodratrici binari, e punti criodratrici ternari.

Abbiamo così veduto che ai fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) delle miscele binarie corrispondono nello stesso ordine d'equilibrio i fenomeni criodratrici delle miscele ternarie. Fra questi dovrà dunque essere eseguito il confronto.

Per ottenere tale confronto nel modo più semplice, sarà necessario considerare dapprima i fenomeni d'equilibrio in una miscela binaria qualunque, e confrontarli con quelli corrispondenti di una miscela ternaria ottenuta aggiungendo ai due primitivi componenti una terza sostanza che non si combini con essi, nè sia con essi isomorfa.

Quanto all'andamento dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) nelle miscele binarie si possono distinguere quattro casi principali:

I. I due componenti non danno un composto d'addizione, nè sono isomorfi.

II. I due componenti danno un composto d'addizione che al punto di congelamento si separa senza decomposizione.

III. I due componenti danno un composto d'addizione che si separa con decomposizione.

IV. I due componenti sono isomorfi.

Una classificazione di questo genere si trova per la prima volta nei noti lavori di Bakkuis Roozeboom (1). In essa manca però il 4° caso.

Io studierò partitamente l'andamento dei fenomeni di saturazione in ognuno di questi casi di miscele binarie, considerando successivamente l'andamento dei fenomeni criodratrici nella corrispondente miscela ternaria ottenuta nel modo sopra descritto.

Lo studio dei fenomeni criodratrici nelle miscele ternarie venne finora limitato quasi esclusivamente al caso delle soluzioni di due sali in acqua. La teoria generale di tali fenomeni si deve ad F. A. H. Schreinemakers (2), il quale formulò le regole che tali fenomeni seguono, secondo che i due sali formino o no un sale doppio, e secondo che tale sale doppio sia stabile od instabile. In un precedente lavoro (3) io ho studiato un altro caso, cioè che i due sali siano fra di loro isomorfi. Per quanto sia evidente che le considerazioni ora dette possano estendersi a tutte le miscele ternarie senza ecce-

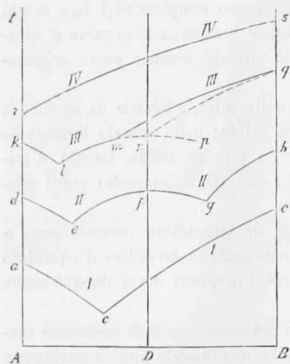


FIG. 1.

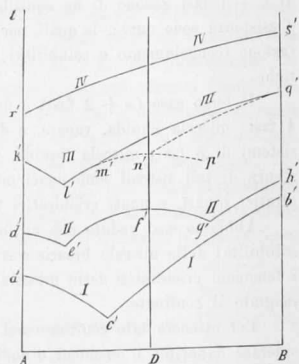


FIG. 2

zione, mancano finora quasi completamente le esperienze a tale riguardo. Negli ultimi tempi però Kuriloff (4) studiò a fondo i fenomeni d'equilibrio nelle miscele ternarie di benzolo, acido picrico, e β -naftolo. Tale sistema non corrisponde però in tutto alle condizioni da me enunciate più sopra, poichè l'acido picrico si combina tanto con il β -naftolo che con il benzolo. Ciò complica i fenomeni e rende più difficile il trarre da questi interessanti lavori

(1) Cfr. Kuriloff, Zeitschr. f. phys. Ch. XXV, 419.

(2) Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 73.

(3) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549.

(4) Zeitschr. f. phys. Ch. XXIII, 673; XXIV, 441, 697; XXV, 419.

conclusioni generali nel senso da me desiderato. Io ho quindi eseguito alcune esperienze per verificare su varie miscele ternarie di sostanze organiche le regole già trovate da Schreinemakers e da me. Queste esperienze, da cui risultarono sempre verificate le suddette regole, verranno dettagliatamente riferite in altro luogo. Qui esporrò brevemente le principali considerazioni teoriche che da queste e dalle già note esperienze si possono dedurre.

Per rendere più chiaro il confronto fra gli equilibri nei sistemi binari e ternari userò la seguente rappresentazione grafica. Per le miscele binarie il sistema di rappresentazione è il solito (fig. 1). Sull'asse delle ascisse sono indicate le concentrazioni riferite a 100 molecole di miscela, su quello delle ordinate la temperatura. Per le miscele ternarie (fig. 2) il sistema adottato è analogo (1). Sull'asse delle ascisse viene indicato il rapporto in cui si trovano fra di loro i numeri delle molecole dei due componenti primitivi indipendentemente dal terzo componente che vien considerato come solvente. Sull'asse delle ordinate vengono sempre indicate le temperature.

Caso I. — *Sistemi i cui componenti non si combinano, nè sono fra loro isomorfi.*

L'andamento dei fenomeni nei sistemi binari di questa categoria è assai noto. Siano A e B i due componenti. La curva d'equilibrio (fig. 1, I) consta di due rami i quali partendo da *a* e da *b*, punti di congelamento rispettivamente di A e di B, vanno a riunirsi nel punto criodratice *c*. Passiamo ora alle miscele ternarie in cui oltre ad A e B entri un terzo componente C, che considereremo come solvente. Avremo (fig. 2, I) i due punti *a'* e *b'* che saranno rispettivamente i punti criodratice delle soluzioni di A in C, e di B in C; di qui partiranno le due curve criodratice che si incontreranno in *c'* punto criodratice ternario. A questo punto *c'* corrisponderà una temperatura più bassa di quella corrispondente ad *a'* ed a *b'*. Questo andamento venne dimostrato teoricamente da Schreinemakers (l. c.) e sperimentalmente da lui stesso e da Mazzotto (2). Esso venne da me verificato studiando le soluzioni in benzolo ed in bromuro d'etilene di naftalina e difenilammina, le cui miscele binarie erano state studiate da Roloff (3). Riassumiamo ora e confrontiamo l'andamento dei fenomeni nelle miscele binarie e ternarie. (Indichiamo con L e con V rispettivamente la miscela liquida ed il vapore).

Nei sistemi binari si ha:		Nei sistemi ternari si ha:	
il punto <i>a</i>	} colle fasi: A, L, V	il punto <i>a'</i>	} colle fasi: A, C, L, V
la curva <i>ac</i>		la curva <i>a'e'</i>	
il punto <i>c</i>	} " " A, B, L, V	il punto <i>c'</i>	} " " A, B, C, L, V
la curva <i>bc</i>		la curva <i>b'c'</i>	
il punto <i>b</i>	} " " B, L, V	il punto <i>b'</i>	} " " B, C, L, V

(1) Cfr. Megerhofer, Monatshefte f. Ch. XIV, 177.

(2) Rend. dell'Istituto Lombardo, XXIII, 545, 633.

(3) Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 325.

Si vede il parallelismo perfetto fra l'andamento degli equilibri nei sistemi binari ed in quelli ternari. Solamente in questi ultimi vi è sempre presente in più come fase solida il terzo componente C.

Caso I. — *Sistemi di cui due componenti danno un composto d'addizione stabile.*

L'andamento degli equilibri nei sistemi di due componenti formanti un composto d'addizione, che al punto di congelamento si separa senza decomposizione, è rappresentato dalla curva II della fig. 1. In essa l'ordinata elevata dal punto D esprime la composizione del prodotto d'addizione. I due punti *d* ed *h* rappresentano i punti di congelamento di A e di B, il punto *f* quello del composto d'addizione che designeremo con D. La curva d'equilibrio conterà dei tre rami *de*, *efg*, *gh* rappresentanti soluzioni rispettivamente sature riguardo ad A, D, B. Le due prime si incontrano in *e*, le due ultime in *g*, punti criodratrici. Il punto *f* rappresenta in questa curva un punto di massimo poichè i segmenti *fe* ed *fg* rappresentano il variare delle temperature di congelamento di D per l'aggiunta di un eccesso di uno o dell'altro componente. La curva presenta quindi due punti di minimo (*e*, *g*) ed un punto di massimo (*f*). A questa categoria appartengono i sistemi di $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ studiati da Roozeboom e quelli di trifenilmetano e benzolo, acido pierico e β -naftolo studiati da Kuriloff (l. c.).

Quando i due componenti si combinino in diversi rapporti dando origine a diversi composti, la curva potrà constare d'un numero corrispondente di rami, e presenterà tanti punti di massimo (i punti di congelamento dei singoli composti), ed i relativi punti di minimo (criodratrici). Questo andamento presentano ad es. le miscele di fenolo e trimetilcarbinolo studiate da Paternò e Montemartini (1) e da Paternò ed Ampola (2), per quanto i punti di massimo non corrispondano perfettamente a rapporti molecolari.

Dal fin qui detto risulta una volta di più l'erroneità del concetto che dominò per molti anni nella scienza, che cioè il punto minimo di congelamento delle miscele corrispondesse a miscugli in cui i componenti si trovassero in rapporti molecolari, e che fecero riguardare i criodrati e le leghe eutetiche come sorta di combinazioni. Qui si vede invece che quando i due componenti d'una miscela si combinano fra di loro, ai relativi rapporti molecolari corrispondono dei punti di massimo, anzichè dei punti di minimo nella curva di congelamento.

Dobbiamo ora considerare i sistemi ternari corrispondenti, cioè quelli in cui dei tre componenti A, B e C, i primi due diano un composto d'addizione D, che dalle sue soluzioni in C si separi alla temperatura criodra-

(1) Gazz. chim. ital., 1894, II, 208.

(2) Gazz. chim. ital., 1897, I, 481.

tica senza decomposizione. Anche qui l'andamento dei fenomeni è analogo (fig. 2, II). Ai 3 punti di congelamento delle miscele binarie corrispondono i 3 punti d' , f' , h' punti criodratrici delle soluzioni di A, D e B in C. La curva d'equilibrio (criodratrica) consta ancora dei 3 rami $d'e'$, $e'f'g'$, $g'h'$, che si incontrano in e' e g' punti criodratrici doppi; f' è punto di massimo; e' e g' punti di minimo. Ciò venne dimostrato teoricamente da Schreinemakers (l. c.) e verificato, per soluzioni in acqua di due sali che formino un sale doppio stabile, da Scheinemakers stesso, da Meyerhoffer (1) e da me (2). Io ho verificato inoltre questo andamento pel caso delle miscele di acido pirico e β -naftolo usando come solvente il bromuro d'etilene. Le miscele binarie erano state, come fu sopra accennato, studiate da Kuriloff.

Riassumendo e confrontando l'andamento nelle miscele binarie e ternarie avremo:

Nelle miscele binarie:			Nelle miscele ternarie:		
il punto d	} colle fasi:	A, L, V	il punto d'	} colle fasi:	A, C, L, V
la curva de		A, D, L, V	la curva $d'e'$		" "
il punto e	" "	D, L, V	il punto e'	" "	D, C, L, V
la curva efg	" "	B, D, L, V	la curva $e'f'g'$	" "	B, D, C, L, V
il punto f	" "	B, L, V	il punto f'	" "	B, C, L, V
il punto g	" "		il punto g'	" "	
la curva gh	" "		la curva $g'h'$	" "	
il punto h	" "		il punto h'	" "	
La temperatura corrispondente ad e è più bassa di quella corrispondente a d e ad f .			La temperatura corrispondente ad e' è più bassa di quella corrispondente a d' ed f' .		
La temperatura corrispondente a g è più bassa di quella corrispondente ad f e ad h .			La temperatura corrispondente a g' è più bassa di quella corrispondente ad f' ed h' .		

È evidente qui pure il parallelismo fra le due serie di equilibri. Fra ogni sistema binario ed il corrispondente sistema ternario vi è sempre la differenza della presenza del terzo componente C come fase solida.

Caso III. — *Sistemi di cui due componenti danno un composto d'addizione instabile.*

Entrano in questa categoria i sistemi di cui due componenti danno un composto d'addizione che non può separarsi dalle miscele liquide (rispettivamente: al punto di congelamento od al punto criodratrico) senza decomporci, ma si separa accanto ad esso uno dei componenti. Anche in questo caso (fig. 1, III, e fig. 2, III) le curve d'equilibrio constano di 3 rami: kl , lp , mq , e risp. $k'l'$, $l'p'$, $m'q'$; ma mentre nel caso precedente i 2 punti d'incontro cadevano uno da una parte ed uno dall'altra dell'ordinata che esprime la composizione del prodotto d'addizione, in questo caso tali punti d'incontro l , m e risp. l' , m' cadono entrambi da un lato di questa ordi-

(1) Monatshefte f. Ch., XIV, 177.

(2) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549.

nata. Non vi è quindi più nessun punto di massimo. I punti l ed l' , i quali rappresentano sistemi in cui coesistono come fasi solide il composto D e quello dei componenti che non si separa, corrispondono a temperature più basse di quelle che corrispondono ai punti m ed m' le quali rappresentano sistemi in cui coesistono come fasi solide D e quello dei componenti che si separa. Ciò risulta dagli studi e dalle esperienze di Roozeboom (l. c.) per le miscele binarie, di Schreinemakers (l. c.) per quelle ternarie.

In alcuni casi speciali uno dei punti d'incontro può cadere sull'ordinata che esprime la composizione del prodotto d'addizione. Ciò sarebbe rappresentato dalle curve punteggiate lnq e risp. $l'n'q'$. Un tale andamento, che segnerebbe come una transizione fra il II ed il III caso, venne realizzato da Kuriloff (l. c.) coi sistemi binari di benzolo ed acido picrico.

Caso IV. — *Sistemi di cui due componenti sono fra loro isomorfi.*

I casi precedenti si riferiscono a sistemi i cui componenti non possono sciogliersi reciprocamente allo stato solido. Ci occuperemo ora dei sistemi binari e ternari di cui due costituenti formino soluzione solida. Se tale solubilità allo stato solido è limitata, allora l'andamento delle curve d'equilibrio non sarà molto diverso da ciò che venne esposto nel I caso. Infatti nelle miscele binarie si avranno ancora i due rami ac e bc . Solamente lungo questi si avranno invece di A e di B come fasi solide, rispettivamente due soluzioni solide di composizione variabile, e nel punto quadruplo c coesisteranno invece di A e B come fasi solide le due soluzioni solide reciprocamente sature. Un tale caso è perfettamente realizzato dal comportamento delle miscele di benzolo e fenolo che vennero studiate da Garelli⁽¹⁾, da Paternò ed Anpola⁽²⁾ e da me⁽³⁾. Nei sistemi ternari corrispondenti, studi sui fenomeni criodratrici non vennero eseguiti. Però dagli studi di Roozeboom sulla solubilità dei cristalli misti⁽⁴⁾ si deve dedurre che nel caso che due sostanze formino cristalli misti in proporzioni limitate, l'andamento dei fenomeni dev'essere completamente parallelo a quello suddescritto per le miscele binarie.

Le cose si cambiano essenzialmente quando si abbiano miscele binarie e ternarie di cui due componenti siano completamente o quasi isomorfi, e si sciolgano quindi allo stato solido in tutte le proporzioni. Quale sia l'andamento dei fenomeni nei sistemi binari venne da me dimostrato in un recente lavoro⁽⁵⁾. In base alla regola della fase si dimostra che la curva d'equilibrio (fig. 1, IV) deve ridursi ad un solo ramo rs , talchè le temperature di congelamento delle varie miscele variano in modo continuo fra le

(1) Gazz. chim. ital. 1896., II, 107.

(2) Gazz. chim. ital. 1807., I, 488.

(3) Gazz. chim. ital. 1898. I.

(4) Zeitschr. f. phys. Ch., VIII, 504.

(5) Rendic. di questa Accad., 1898, 2° sem., 138

temperature di congelamento dei due componenti. Di questo comportamento si hanno infatti numerosi esempi sperimentali studiati da Küster (1) e da Garelli (2). Che gli equilibri nei sistemi ternari procedano in modo parallelo può dimostrarsi con un ragionamento parallelo a quello da me fatto nel mio suaccennato lavoro per i sistemi binari, come pure può dedursi facilmente dalla teoria sulla solubilità dei cristalli misti fondata da Roozeboom (l. c.) sulla regola della fase.

In un lavoro precedente (3) io ho studiato questo problema, ed ho infatti dimostrato che la curva criodratrica (fig. 2, IV) si riduce ad un solo ramo $r's'$, dimodochè le temperature criodratriche delle soluzioni miste di due sostanze isomorfe variano in modo continuo fra le temperature criodratriche delle soluzioni dei due componenti. Ciò venne da me verificato allora per le soluzioni di $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in acqua. Ora ho verificato perfettamente tale andamento anche per le soluzioni di naftalina e β -naftolo in benzolo, e di fenantrene e carbazolo pure in benzolo. Le corrispondenti miscele binarie erano state studiate rispettivamente da Küster e da Garelli (l. c.).

Riassumendo e confrontando quindi l'andamento degli equilibri nei sistemi binari e ternari (indicando con S la soluzione solida) avremo:

<p>Nelle miscele binarie:</p> <p>il punto r colle fasi: A, L, V</p> <p>la curva rs " " S, L, V</p> <p>il punto s " " B, L, V</p> <p>La temperatura varia in modo continuo da r ad s.</p>	<p>Nelle miscele ternarie:</p> <p>il punto r' colle fasi: A, C, L, V</p> <p>la curva $r's'$ " " S, C, L, V</p> <p>il punto s' " " B, C, L, V</p> <p>La temperatura varia in modo continuo da r' ad s'.</p>
---	---

Anche qui dunque l'andamento è perfettamente parallelo. Nelle miscele binarie vi è sempre in più la fase solida C.

Concludendo: se ad un sistema di due componenti con una sola fase liquida possibile si aggiunga un terzo componente che non si combini coi primi due, nè sia con essi isomorfo, le curve esprimenti equilibri dello stesso ordine (curve di saturazione nei sistemi binari e curve criodratriche nei sistemi ternari) hanno un andamento parallelo. Solamente nei sistemi rappresentati dalla curva della miscela ternaria esiste sempre in più come fase solida il terzo componente aggiunto.

(1) Zeitschr. f. phys. Ch. V, 601; VIII, 584; XII, 508; XVI, 525; XVII, 357.

(2) Gazz. chim. ital., 1894, II, 263.

(3) Gazz. chim. ital., 1897, I, 549.