

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

L'apparecchio fu ricostruito, foderandolo di anelli di diametro superiore a quello indicato nella fig. 2, e fu ancora ripetuta l'esperienza. Esso presentò una resistenza maggiore del primo, ed ogni giorno vi si faceva circolare la corrente di 2500 amp., per 4 o 5 ore. Ma dopo dieci giorni circa, lievi screpolature cominciarono ad indicare che esso avrebbe fatto la stessa fine del primo, talchè l'esperienza fu sospesa. Il carbone aveva questa volta assunto una densità maggiore, poichè da 1,77 era passato a 2,395, valore che è stato il massimo che si è potuto raggiungere in queste ricerche.

I pezzi di grafite ottenuti con questo mezzo, sono compatti e del peso di 10-12 gr. Essi presentano una densità alquanto più grande verso la parte centrale, dipendentemente dalla maggiore temperatura raggiunta in quei punti. Non si è potuto ancora procedere alla separazione delle varie qualità di carbonio, che certamente in essi sono contenute, poichè ciò è molto laborioso e lungo. Mi riservo dunque di ritornare in seguito su questo punto. Ma posso dire sin d'ora che, malgrado si sieno esercitate pressioni superiori a quelle di Moissan, e si sia lavorato alla stessa temperatura per un tempo molto più lungo, l'accrescimento della densità del carbone avviene in una guisa molto stentata. È dunque probabile che l'intervento della solubilità nel mezzo, sia un coefficiente principale, nella cristallizzazione del carbonio.

Chimica. — *Sulle soluzioni solide nelle miscele di tre sostanze.*

Nota di G. BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sui diversi casi possibili negli equilibri fisici nelle miscele di tre sostanze ove non v'intervengano soluzioni solide, vennero eseguiti moltissimi lavori. Uno studio riassuntivo completo di tali fenomeni si trova nel noto libro: *The phase rule* di W. D. Bancroft (Cap. XI, pagg. 146-164).

Gli equilibri fisici nei sistemi ternari nei quali possano formarsi soluzioni solide non furono invece finora studiati completamente. All'infuori degli studi fondamentali di Bakhuis Roozeboom ⁽¹⁾ sulla solubilità dei sali isomorfi, e di alcune mie ricerche sulle temperature criodratriche di due corpi isomorfi in un terzo solvente, può dirsi che su questi argomenti non sia stato eseguito alcun altro lavoro fondato sulle teorie moderne. Io intendo quindi di esaminare il più completamente possibile in base alla teoria delle fasi, i diversi casi che possono avvenire nei sistemi ternari dove possono formarsi soluzioni solide.

Come venne dimostrato principalmente da Roozeboom e da me ⁽²⁾, le mi-

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch. VIII, 504, 531.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital. 1897, I, 549; 1898, II, 522.

scele binarie si possono dividere, rispetto all'andamento delle loro curve di saturazione (solubilità o congelamento), nei principali gruppi seguenti:

I. I due corpi formano soluzioni solide in tutti i rapporti. La curva di solubilità è una curva continua la quale può presentare o non presentare un punto di minimo.

I-bis. I due corpi formano soluzioni solide, ma non in tutti i rapporti. La curva di solubilità presenta due rami i quali si incontrano in un punto eutectico o criodratice.

II. I due corpi non cristallizzano assieme, nè si combinano fra loro. La curva ha un andamento in tutto simile al precedente. Però gli abbassamenti del punto di congelamento dei due componenti espressi da queste curve sono in questo caso abbassamenti normali, nel precedente anormalmente piccoli. Inoltre lungo le curve stesse si depositano in questo caso i due componenti puri i quali coesistono al punto criodratice; nel caso precedente si separano soluzioni solide di composizione variabile, al punto criodratice sono in presenza le due soluzioni solide rispettivamente sature.

III. I due corpi si combinano dando uno o più prodotti d'addizione. In tal caso essendo n questi prodotti, le curve di solubilità hanno (come venne dimostrato dai classici lavori di Roozeboom) $n + 2$ rami che si incontrano in $n + 1$ punti criodratici, mentre agli n prodotti d'addizione corrispondono altrettanti punti di massimo. Gli equilibri nelle miscele ternarie in cui due corpi almeno formino fra loro soluzioni solide, saranno di tipi diversi secondo che le tre miscele binarie formate dai tre corpi, due a due, apparterranno all'uno od all'altro dei gruppi sopra enumerati. Siccome abbiamo visto che le curve del tipo *I-bis* hanno l'identico andamento di quelle del gruppo II, non tratteremo questo caso a parte e supporremo che dei tre corpi, due almeno formino fra loro miscele binarie del gruppo I, siano cioè fra loro isomorfi ⁽¹⁾.

Avremo allora i seguenti tipi di miscele ternarie:

Tipo 1° I, II, II	Tipo 4° I, I, II
Tipo 2° I, III, III	Tipo 5° I, I, III
Tipo 3° I, II, III	Tipo 6° I, I, I

Per la rappresentazione grafica useremo il diagramma triangolare di Gibbs e Roozeboom. In esso, come è noto, sono rappresentate le concentrazioni delle miscele ternarie nel piano del disegno in un triangolo equilatero. I vertici rappresentano i tre componenti puri, i lati le miscele binarie, i punti nell'interno le miscele ternarie il cui contenuto in ognuno dei tre com-

(1) In seguito, per brevità, userò la parola isomorfi nel senso che due corpi possano cristallizzare assieme in tutti i rapporti, per quanto tale significato non corrisponda rigorosamente alla verità.

ponenti è dato dalla distanza del punto che le rappresenta dal lato opposto al vertice che indica questo componente. Sul piano di questo triangolo possono poi portarsi perpendicolarmente le temperature, dandosi così origine ad un sistema grafico solido in forma di prisma triangolare regolare. Laddove è possibile prevederlo, le frecce indicano la direzione in cui la temperatura sale.

Tipo 1° (I, II, II). Siano i tre componenti A , B e C . A e B sono isomorfi fra loro, C non è isomorfo nè si combina con alcuno dei due. È il caso comune di due corpi isomorfi sciolti in un terzo solvente. Sui lati AC e BC del triangolo (fig. 1), si trovano allora proiettati i soliti sistemi di

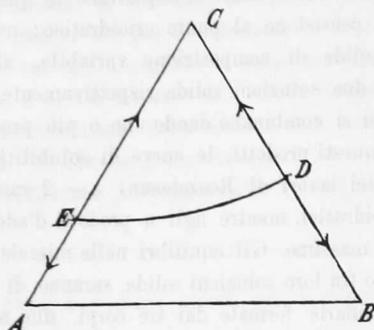


FIG. 1.

curve coi due punti criodratrici E e D , nei quali coesistono come fasi solide rispettivamente A e C , B e C . Lungo il lato AB si trova invece proiettata una curva continua lungo la quale si separano cristalli misti di composizione variabile.

L'andamento degli equilibri nelle miscele ternarie è ora assai chiaro. È evidente infatti che formando A e B soluzioni solide in tutti i rapporti, non si potrà mai avere alcun sistema invariante, cioè nessun punto in cui coesistano tre fasi solide. Avremo quindi una sola curva criodratrica riunente i due punti E e D lungo la quale si separeranno assieme C e cristalli misti di A e B di composizione variabile. Ciò venne già provato da me ⁽¹⁾, e sull'andamento di questa curva ho dimostrato ed enunciato la regola seguente: *La curva criodratrica delle miscele di due corpi isomorfi è una curva continua fra i punti criodratrici dei due componenti.* Questa regola fu anche da me verificata, illustrando così sperimentalmente questo caso, nelle soluzioni

(1) Gazz. chim. ital. 1897, I, 552.

seguenti: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e $Zn SO_4 \cdot 7H_2O$ in acqua (l. c.); naftalina e β -naftolo in benzolo; fenantrene e carbazolo pure in benzolo (¹). Nei punti del triangolo mistilineo CDE si ha come fase solida C , entro il trapezio $AEDB$ cristalli misti di A e B .

Tipo 2° (I, III, III). A e B sono isomorfi fra loro; entrambi si combinano con C . Supporremo dapprima per semplicità che essi formino ciascuno un solo composto d'addizione che indicheremo rispettivamente con D_1 e D_2 (fig. 2). Questi composti d'addizione di due corpi isomorfi con uno stesso corpo saranno, per quanto l'esperienza ci dimostra, isomorfi fra loro. Questo caso, se anche non fu finora studiato sperimentalmente in modo completo,

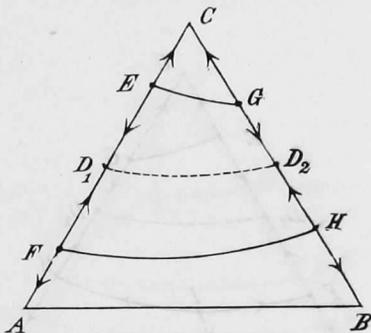


FIG. 2.

è pure facilmente realizzabile. Un esempio semplice può esser quello di due sali isomorfi sciolti in acqua colla quale formino due idrati pure isomorfi. Lungo il lato AC si proietterà il sistema di curve descritto in III. Sia D_1 il punto rappresentante la composizione del composto. Esso è un punto di massimo. In E ed in F sono proiettati i due punti criodratichi nei quali esso si separa accanto all'uno od all'altro dei due componenti. In modo perfettamente analogo si avranno sul lato BC il punto di massimo D_2 ed i punti criodratichi G ed H . Lungo il lato AB si avrà proiettata una curva continua come nel caso precedente. Vediamo ora come procederanno le cose nelle miscele ternarie.

Anche qui potendo A e B , e rispettivamente D_1 e D_2 cristallizzare assieme in tutti i rapporti, non potranno aversi mai tre fasi coesistenti, quindi nessun punto multiplo rappresentante sistemi invarianti. Si avranno quindi due sole curve criodratriche: la EG , lungo la quale si se-

(¹) Gazz. chim. ital. 1898, II, 524-27.

parano allo stato solido C e soluzioni solide dei due composti in rapporti variabili; la FH , lungo la quale coesistono come fasi solide due soluzioni solide, una dei due composti ed una di A con B . Nell'interno del triangolo CEG , e del trapezio $AFHB$ si hanno rispettivamente come fasi solide C e cristalli misti di A e B . La superficie FD_1EGD_2H è una superficie concava verso il basso in cui una curva D_1D_2 è il luogo dei punti di massimo; ai punti di questa superficie corrispondono soluzioni da cui si depositano cristalli misti dei due composti.

A questo tipo di miscele ternarie se ne può riattaccare un altro; quello che si avrebbe nel caso in cui A e B , o non formassero soluzione solida fra loro o solo in limitati rapporti, ma invece i loro prodotti d'addizione con C fossero invece perfettamente isomorfi. Questo caso si realizzerà nella pratica

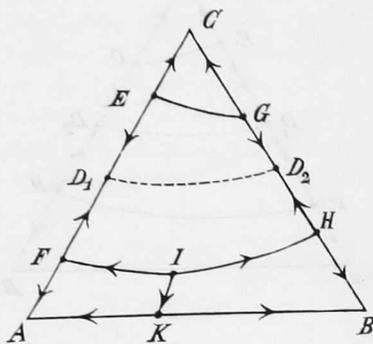


FIG. 2 a.

abbastanza frequentemente. Basterà per dare un esempio del genere ricordare che mentre il solfato magnesiacco e il solfato ferroso sono isodimorfi e cristallizzano assieme solo entro certe proporzioni, i loro sali doppi coi solfati alcalini sono invece perfettamente isomorfi. Così pure i sali sodici non sono in genere affatto isomorfi coi corrispondenti sali potassici, ma lo sono invece parecchi dei loro composti d'addizione con altri sali.

In tal caso il sistema (fig. 2 a) differirà dal precedente in ciò che sul lato AB si avrà proiettato un sistema di curve del tipo II o I-bis, con un punto criodratice K nel quale si deporranno allo stato solido o i due componenti, o le loro soluzioni solide rispettivamente sature. In tal caso da questo punto partirà pure una curva KI lungo la quale coesisteranno le stesse fasi solide; sarà ora possibile un punto multiplo nel quale esista un sistema invariante dato dalle due fasi solide ora ricordate accanto ai cristalli misti dei due composti. La curva FH sarà quindi composta ora di due rami incontrantisi entrambi in I colla KI . Entro i quadrilateri mistilinei $AFIK$

e $BKIH$ si avranno come fasi solide rispettivamente A e B , o le loro due specie di soluzioni solide.

Abbiamo supposto fin qui che A e B formino un solo composto con C . Come si cambierebbero i fenomeni qualora ne formassero parecchi risulta così chiaro da ciò che abbiamo detto finora, che è inutile estendersi su questo caso. Su ognuno dei due lati AC e BC si avrebbero n punti di massimo e $n + 1$ punti criodratrici riuniti da altrettante curve criodratriche.

Voglio però considerare un caso speciale: che cioè dei due corpi isomorfi A e B , il primo formi con C due composti D_1 e D'_1 e l'altro uno solo D_2 isomorfo con uno dei due primi. Può infatti verificarsi che due sali isomorfi sciolti nell'acqua, diano con questa un numero differente di idrati dei quali solo taluni isomorfi. La cosa è naturalmente differente secondochè D_2 è

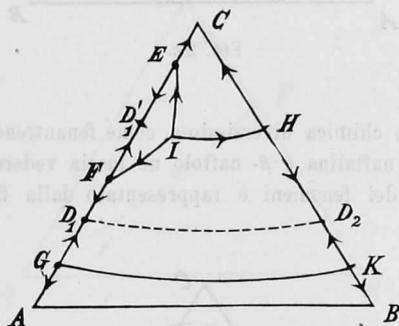


FIG. 2 b.

isomorfo con quello dei due composti di A che contiene questo componente in maggior proporzione, o coll'altro. L'andamento dei fenomeni in questi due casi è rappresentato rispettivamente dalle figure 2 b, 2 c. Come procedano le cose è abbastanza chiaro per non richiedere lunghe spiegazioni. In entrambi i sistemi sarà possibile una miscela invariante rappresentata da un punto multiplo I nel quale coesistano tre fasi solide, e cioè nel primo caso (fig. 2 b) una soluzione solida di D_1 e D_2 , il composto D'_1 e il componente C ; nel secondo caso (fig. 2 c) il composto D_1 , una soluzione solida di D'_1 e D_2 ed una di A e B .

Possono immaginarsi naturalmente casi anche più complicati di questi: in cui p. es. intervengano per uno dei componenti un numero di composti anche maggiore di due; oppure risultanti dalla combinazione dei casi ora descritti con quello rappresentato dalla fig. 2 a; ma ciò che si è detto fin qui basterà per dedurre in ogni caso l'andamento dei fenomeni.

allo stato solido il composto D accanto ad A od a soluzioni solide di questo con B secondo che si consideri un punto a sinistra od a destra di K . In H convergeranno pure le due curve EH ed FH luogo di coesistenza delle fasi solide A e C , e rispettivamente D e C . Il punto H rappresenta così l'unico sistema invariante possibile dato dalle tre fasi solide A , C e D .

Tipo 4° (I, I, II). A è isomorfo tanto con B che con C ; B e C però non formano soluzione solida fra loro nè si combinano. Questo caso in questi termini assoluti difficilmente potrà verificarsi, essendo inverosimile che due corpi isomorfi con un terzo non diano affatto fra loro soluzioni solide; potrà però facilmente darsi il caso che essi cristallizzino assieme solo in limitati rapporti, presentando cioè curve d'equilibrio del tipo *I-bis*. Essendo queste,

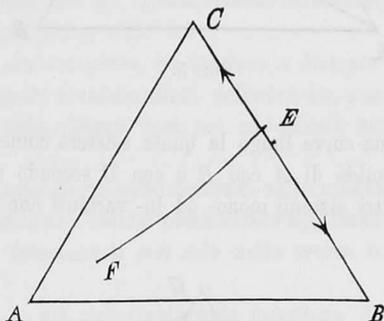


FIG. 4.

come già si disse, della identica forma del tipo II, considereremo i due casi assieme.

Come risulta dalla fig. 4, si avrà sul solo lato BC un punto criodrativo E nel quale coesisteranno allo stato solido B e C , oppure le loro soluzioni solide sature. Le stesse due fasi si avranno sulla curva EF la quale si prolungherà più o meno o potrà anche giungere fino al punto A . Generalmente però questo non avverrà, poichè nella zona vicina ad A la presenza nella miscela di un forte eccesso di questo componente isomorfo con ambedue gli altri, basterà a produrre l'omogeneità dei cristalli misti. Nessun altro sistema monovariante nè tanto meno invariante potrà evidentemente intervenire; e quindi non si avranno sul diagramma altre linee nè punti.

Tipo 5° (I, I, III). A è isomorfo tanto con B che con C . Questi invece non danno soluzioni solide fra loro, ma anzi si combinano dando un composto D . Questo caso è quello che meno verosimilmente si verificherà praticamente. La fig. 5 ci rappresenta come procedano in esso i fenomeni. Si

avrebbero in *E* ed in *F* i soliti punti criodratrici in cui si separerebbe *D* accanto all'uno od all'altro dei due componenti. Sulla mediana *AD* si avrà il punto *G* criodratrico delle miscele di *A* con *D*. I tre punti *E*, *G*, *F* saranno

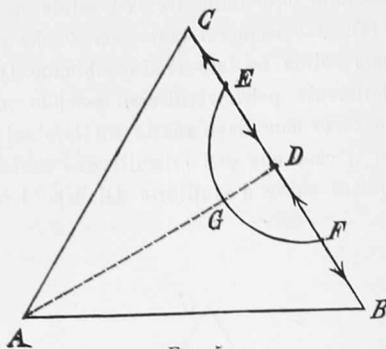


FIG. 5.

riuniti fra loro da una curva lungo la quale esisterà come fase solida *D*, accanto a soluzioni solide di *A* con *B* o con *C* secondo che si consideri il tratto *EG* o *FG*. Altri sistemi mono- od in-varianti non sarebbero possibili.

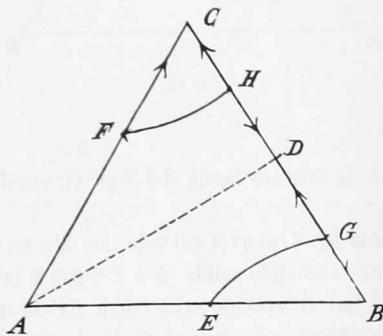


FIG. 6.

Tipo 6° (I, I, I). I tre componenti la miscela sono tutti isomorfi fra loro. Questo caso è il più semplice di tutti. Potendo sempre essere presente una sola fase solida, si avrà una sola superficie continua d'equilibrio la quale potrà o no presentare un punto di minimo. Un tale caso venne studiato sperimentalmente in modo abbastanza completo e dettagliato da me assieme ad F. Gorni nelle miscele di p. bicloro-, clorobromo-, e bibromo- benzolo. I dati sperimentali verranno diffusamente esposti in altra comunicazione.

Così sarebbe esaurito l'esame dei sei tipi di miscele ternarie sopra enumerati. Voglio però considerare qui un settimo caso che può essere riattaccato ai precedenti e che ci è rappresentato dalla fig. 6. Supponiamo che nessuno dei tre componenti sia isomorfo con alcuno degli altri, ma che *B* e *C* diano un composto *D*, il quale sia isomorfo con *A*. Questo caso è perfettamente realizzabile in pratica; esso sarebbe dato ad es. dal sistema: NH_3 , H_2SO_4 , K_2SO_4 . In tal caso il composto d'addizione dei primi due corpi ($2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) è perfettamente isomorfo col terzo componente. È facile dedurre l'andamento dei fenomeni di equilibrio. Sui lati del triangolo si avranno i quattro punti criodratrici *E*, *F*, *G*, *H* in cui consistono rispettivamente le fasi solide: *A* e *B*, *A* e *C*, *B* e *D*, *C* e *D*. Nelle miscele ternarie non saranno possibili sistemi invariati, ma solo due sorta di sistemi monovarianti dati rispettivamente dalla coesistenza come fasi solide di *B* coi cristalli misti di *A* e *D*, oppure di tali cristalli misti con *C*. Questi sistemi monovarianti saranno rappresentati dalle due curve *EG* e *FH*.

Nello studio ora compiuto, ho lasciato in disparte i casi in cui nei cristalli misti avvengono trasformazioni polimorfiche, e quelli in cui si possano avere due fasi liquide. Questi casi più complicati potranno essere trattati a parte.

Lo studio teorico degli equilibri fisici nelle miscele ternarie in cui possano intervenire soluzioni solide, potrà essere applicato utilmente alla risoluzione di problemi interessanti non solo nella teoria, ma anche e soprattutto nella pratica.

Accennerò p. e. all'importantissima questione della costituzione delle leghe ternarie nelle quali, come in parte è già noto, possono depositarsi, secondo la loro composizione, gli uni accanto agli altri, cristalli semplici, cristalli misti, e combinazioni chimiche dei componenti.

Questi problemi intricati, potranno (come venne già accennato dal Le-Chatelier) venir risolti completamente solo pigliando per guida la teoria delle fasi, analogamente a quanto venne iniziato per le leghe binarie coll'importante lavoro di Roozeboom (1) sul ferro e l'acciaio, e con quelli di Böttger e Kerp (2) sulla costituzione delle amalgame.

Chimica. — *Azione dell'uretano sulle diammine aromatiche.*
Nota di C. MANUELLI e V. RECCHI, presentata dal Socio S. CAN-
NIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Zeitschr. f. physik. Ch. XXXIV, 437.

(2) Zeitschr. f. anorg. Ch. XXV, 1.