

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

nientemente infiniti (1). Se in $[r]$ si ha un sistema ∞^h di $[k]$ e un sistema $\infty^{h'}$ pure di $[k]$ ed è $h + h' = (k + 1)(r - k)$, i due sistemi hanno (in generale) un numero finito di spazi a comune, espresso dalla formola:

$$x = \sum (a_0, a_1, \dots, a_k)(r - a_k, \dots, r - a_0)'$$

il simbolo (a_0, \dots, a_k) riferendosi ai $[k]$ del sistema ∞^h e l'altro simbolo ai $[k]$ del sistema $\infty^{h'}$.

Basta, per ottenere questa proposizione, accoppiare ogni $[k]$ del sistema ∞^h ad ogni $[k]$ del sistema $\infty^{h'}$, e applicare la (1) a questa serie $\infty^{(h+1)(r-k)}$ di coppie di $[k]$.

Chimica. — *Sulle soluzioni solide nelle miscele di tre sostanze.* Nota II, di G. BRUNI e F. GORNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente uno di noi ha studiato teoricamente come procedano i fenomeni d'equilibrio fisico (solubilità e congelamento) nelle miscele di tre sostanze in cui abbia luogo la formazione di soluzioni solide.

Fra i diversi tipi in cui vennero distinte sotto questo rapporto le miscele ternarie, il più semplice fra tutti è quello dato da tre sostanze tutte isomorfe fra loro, e che possano formare cristalli misti in tutti i rapporti. In tal caso non potendosi mai avere che una sola fase solida, e per conseguenza non potendosi formare nè sistemi invarianti nè monovarianti, si ha una unica superficie di congelamento limitata dalle tre curve di congelamento delle tre miscele binarie possibili.

Questo fatto dedotto teoricamente non era però ancora stato verificato sperimentalmente non essendosi finora, a quanto ci risulta, eseguite esperienze sul congelamento dei miscugli di tre sostanze isomorfe.

Noi abbiamo ora eseguito un certo numero di determinazioni sul congelamento delle miscele isomorfe di p. bicloro-, p. clorobromo-, e p. bibromobenzolo. Dell'isomorfismo esistente fra queste tre sostanze e delle curve di congelamento delle miscele binarie parlammo già in un nostro lavoro precedente (2).

In esso però non vennero dati che i risultati numerici relativi ai tratti estremi delle curve, i quali pel problema che allora ci proponevamo erano i più interessanti. Diamo qui ora i risultati completi, ed inoltre quelli relativi alle miscele ternarie.

(1) Cf. Schubert, *Lösung der Charakteristiken-Problems*, ecc. (Mittheilungen der Math. Gesell. in Hamburg, t. I, 1886, pag. 134).

(2) Questi Rendiconti, 1899, 2° sem., 184 segg.

Miscele binarie.

Esperienza	Peso in grammi			Concentrazione in peso			Concentrazione in molecole			Temperatura di congelamento osservata
	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	
1	8,75	0,00	—	100,00	0,00	—	100,00	0,00	—	52,70
2	"	0,050	—	99,44	0,56	—	99,56	0,44	—	52,685
3	"	0,113	—	98,73	1,27	—	99,02	0,98	—	52,665
4	"	0,230	—	97,43	2,57	—	98,02	1,98	—	52,64
5	7,44	0,257	—	96,66	3,34	—	97,42	2,58	—	52,60
6	8,75	0,323	—	96,44	3,56	—	97,24	2,76	—	52,635
7	7,59	0,382	—	95,21	4,79	—	96,28	3,72	—	52,665
8	8,75	0,492	—	94,67	5,33	—	95,86	4,24	—	52,69
9	7,59	0,710	—	91,45	8,55	—	93,31	6,69	—	52,81
10	7,90	2,420	—	71,69	28,31	—	76,74	23,26	—	53,895
11	"	4,715	—	62,63	37,37	—	68,58	31,42	—	54,60
12	5,439	10,64	—	33,83	66,17	—	39,97	60,03	—	60,90
13	3,993	"	—	27,29	72,71	—	32,83	67,17	—	61,95
14	2,488	"	—	18,95	81,05	—	22,94	77,06	—	63,85
15	1,279	"	—	10,73	89,27	—	13,34	86,46	—	64,85
16	0,801	"	—	7,00	93,00	—	8,93	91,07	—	65,60
17	0,537	"	—	4,80	95,20	—	6,16	93,84	—	66,00
18	0,395	8,79	—	4,43	95,57	—	5,52	94,48	—	66,05
19	0,231	"	—	2,56	97,44	—	2,64	97,36	—	66,50
20	0,069	"	—	0,78	99,22	—	1,01	98,99	—	66,855
21	0,00	"	—	0,00	100,00	—	0,00	100,00	—	67,00
22	9,43	—	0,00	100,00	—	0,00	100,00	—	0,00	52,70
23	"	—	0,053	99,44	—	0,56	99,65	—	0,35	52,66
24	"	—	0,123	98,71	—	1,29	99,19	—	0,81	52,61
25	"	—	0,192	98,00	—	2,00	98,76	—	1,24	52,58
26	6,495	—	0,169	97,46	—	2,54	98,41	—	1,59	52,55
27	9,43	—	0,268	97,23	—	2,77	98,27	—	1,73	52,575
28	9,43	—	0,378	96,14	—	3,86	97,61	—	2,39	52,61
29	"	—	0,522	94,75	—	5,25	96,71	—	3,29	52,67
30	"	—	0,699	93,10	—	6,90	95,58	—	4,42	52,77
31	"	—	0,881	91,46	—	8,54	94,50	—	5,50	52,85
32	"	—	1,117	89,40	—	10,60	93,13	—	6,87	52,98
33	"	—	1,401	87,06	—	12,94	91,53	—	8,47	53,155
34	"	—	1,761	84,27	—	15,73	89,58	—	10,42	53,41
35	7,62	—	2,040	79,06	—	20,94	85,70	—	14,30	53,90

Esperienza	Peso in grammi			Concentrazione in peso			Concentrazione in molecole			Temperatura di congelamento osservata
	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	
36	7,62	—	3,620	67,79	—	32,21	77,16	—	22,84	56,00
37	"	—	5,670	57,34	—	42,66	68,32	—	31,68	58,95
38	"	—	7,235	51,30	—	48,70	62,83	—	37,17	61,15
39	"	—	9,230	45,22	—	54,78	56,99	—	43,01	63,60
40	"	—	10,785	41,40	—	58,60	53,14	—	46,86	65,20
41	1,634	—	8,17	16,66	—	83,34	24,28	—	75,72	77,62
42	0,918	—	"	10,10	—	89,90	15,26	—	84,74	80,77
43	0,517	—	"	5,95	—	94,05	9,22	—	90,78	82,87
44	0,379	—	"	4,44	—	95,56	6,95	—	93,05	83,67
45	0,220	—	"	2,63	—	97,37	4,14	—	95,86	84,575
46	0,095	—	"	1,15	—	98,85	1,83	—	98,17	85,31
47	0,00	—	"	0,00	—	100,00	0,00	—	100,00	85,90
48	—	9,93	0,00	—	100,00	0,00	—	100,00	0,00	67,00
49	—	"	0,020	—	99,80	0,20	—	99,84	0,16	67,07
50	—	8,21	0,037	—	99,54	0,46	—	99,65	0,35	67,10
51	—	"	0,105	—	98,73	1,27	—	98,99	1,01	67,245
52	—	"	0,254	—	96,99	3,01	—	97,55	2,45	67,54
53	—	9,93	0,423	—	95,91	4,09	—	96,66	3,34	67,68
54	—	"	0,597	—	94,33	5,67	—	95,34	4,66	67,945
55	—	"	0,864	—	92,00	8,00	—	93,41	6,59	68,34
56	—	"	1,133	—	89,76	10,24	—	91,52	8,48	68,75
57	—	"	1,676	—	85,56	14,44	—	87,95	12,05	69,47
58	—	8,380	8,07	—	50,94	49,06	—	56,14	43,86	74,35
59	—	3,150	3,88	—	44,81	55,19	—	50,00	50,00	76,85
60	—	4,810	8,07	—	37,34	62,66	—	42,35	57,65	77,60
61	—	3,095	"	—	27,72	72,28	—	33,11	66,89	79,70
62	—	1,845	"	—	18,60	81,40	—	21,98	78,02	81,65
63	—	0,785	"	—	8,86	91,14	—	10,70	89,30	83,95
64	—	0,566	"	—	6,55	93,45	—	7,95	92,05	84,45
65	—	0,380	"	—	4,49	95,51	—	5,48	94,52	84,96
66	—	0,254	"	—	3,06	96,94	—	3,73	96,27	85,24
67	—	0,156	"	—	1,90	98,10	—	2,33	97,67	85,495
68	—	0,051	"	—	0,63	99,37	—	0,77	99,23	85,74
69	—	0,00	"	—	0,00	100,00	—	0,00	0,00	85,90

Miscele ternarie.

Esperienza	Peso in grammi			Concentrazione in peso			Concentrazione in molecole			Temperatura di congelamento osservata
	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	
(5)	7,44	0,257	0,000	96,66	3,34	0,00	97,42	2,58	0,00	52,60
70	"	"	0,9796	95,67	3,31	1,02	96,79	2,56	0,65	52,62
71	"	"	0,239	93,75	3,24	3,01	95,56	2,53	1,91	52,68
72	"	"	0,671	88,90	3,08	7,02	92,37	2,45	5,18	52,87
73	"	"	1,410	81,69	2,83	15,48	87,38	2,31	10,31	53,45
74	"	"	2,240	74,87	2,59	22,54	82,37	2,18	15,45	54,38
75	"	"	3,609	65,80	2,28	31,92	75,27	1,99	22,74	56,30
(26)	6,495	0,00	0,17	97,46	0,00	2,54	98,41	0,00	1,59	52,55
76	"	0,063	"	96,51	0,96	2,53	97,68	0,73	1,59	52,60
77	"	0,15	"	95,37	2,13	2,50	96,72	1,71	1,57	52,65
78	"	0,40	"	91,87	5,73	2,40	94,02	4,45	1,53	52,80
79	"	1,21	"	82,42	15,42	2,16	86,26	12,34	1,40	53,29
80	"	2,19	"	73,39	24,69	1,92	78,57	20,15	1,28	53,93
81	"	3,16	"	66,14	32,13	1,73	71,95	26,88	1,17	54,50
(84)	9,43	0,00	1,76	84,27	0,00	15,73	89,58	0,00	10,42	53,41
82	"	0,19	"	82,86	1,68	15,46	88,48	1,23	10,29	53,53
83	"	0,47	"	80,87	4,04	15,09	86,62	3,31	10,07	53,67
84	"	0,67	"	79,51	5,65	14,84	85,41	4,66	9,93	53,78
(41)	1,6335	0,00	8,17	16,66	0,00	83,84	24,28	0,00	75,72	77,62
85	"	0,80	"	15,40	7,55	77,05	22,21	8,51	69,28	76,57
86	"	1,11	"	14,97	10,17	74,86	20,50	10,96	68,54	75,47
(1)	7,99	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	52,70
87	"	0,0096	0,0118	99,73	0,123	0,147	99,80	0,10	0,10	52,69
88	"	0,0195	0,0241	99,46	0,241	0,299	99,64	0,18	0,18	52,68
89	"	0,0454	0,0560	98,75	0,56	0,69	99,12	0,44	0,44	52,65
90	"	0,0681	0,0839	98,13	0,84	1,03	98,74	0,63	0,63	52,66
91	"	0,0988	0,122	97,31	1,21	1,48	98,16	0,92	0,92	52,70
92	"	0,154	0,190	95,86	1,86	2,28	97,10	1,45	1,45	52,77
93	"	0,210	0,259	94,46	2,48	3,06	95,92	2,04	2,04	52,87
94	"	0,291	0,339	92,48	3,37	4,15	94,72	2,64	2,64	52,91
95	"	0,392	0,483	90,13	4,42	5,45	92,98	3,51	3,51	53,01
96	"	0,546	0,673	85,79	6,90	7,31	90,50	4,75	4,75	53,22

Esperienza	Peso in grammi			Concentrazione in peso			Concentrazione in molecole			Temperatura di congelamento osservata
	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	Bicloro-	Cloro-bromo-	Bibromo-	
97	7,99	0,782	0,964	82,07	8,01	9,90	86,94	6,53	6,53	53,58
98	"	1,048	1,292	77,35	10,14	12,51	83,24	8,38	8,38	54,03
99	7,169	3,15	3,88	50,49	22,18	27,33	59,72	20,14	20,14	61,15
100	5,589	"	"	44,29	24,96	30,75	53,60	23,20	23,20	62,05
101	3,959	"	"	36,04	28,66	35,30	45,00	27,50	27,50	64,75
102	2,619	"	"	27,13	32,65	40,22	35,14	32,43	32,43	67,40
103	1,349	"	"	16,01	37,59	46,32	21,80	39,10	39,10	71,00
104	0,523	"	"	6,92	41,70	51,38	9,76	45,12	45,12	74,25
105	0,229	"	"	3,15	43,39	53,46	4,52	47,74	47,74	75,75
(59)	0,00	"	"	0,00	44,81	55,19	0,00	50,00	50,00	76,85
(22)	0,00	7,11	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	67,00
106	0,0125	"	0,0201	0,17	99,54	0,29	0,24	99,52	0,24	67,01
107	0,0278	"	0,0447	0,39	98,99	0,62	0,505	98,99	0,505	67,02
108	0,0488	"	0,0784	0,67	98,24	1,09	0,875	98,25	0,875	67,04
109	0,0837	"	0,1361	1,14	96,99	1,87	1,49	97,02	1,49	67,07
110	0,128	"	0,2051	1,72	95,53	2,75	2,24	95,52	2,24	67,08
111	0,188	"	0,3015	2,48	93,56	3,96	3,225	93,65	3,225	67,10
112	0,416	"	0,6681	5,08	86,77	8,15	6,665	86,77	6,665	67,14
113	0,716	"	1,1485	7,98	79,23	12,79	10,39	79,22	10,39	67,36
114	1,245	"	1,9991	12,02	68,67	19,31	15,665	68,67	15,665	67,54
115	1,836	"	2,9480	15,44	59,78	24,78	20,11	59,78	20,11	67,99

Come risulta immediatamente dall'ispezione delle tabelle, delle diverse serie di misure eseguite sulle miscele ternarie, quelle comprendenti le osservazioni 70-75 e 76-81 vennero fatte aggiungendo rispettivamente bibromo- e clorobromo- benzolo a quella miscela degli altri due componenti che presenta il minimo punto di congelamento. La serie 87-105 ci dà le temperature di congelamento delle miscele di biclorobenzolo con un miscuglio equimolecolare degli altri due corpi, e finalmente quella 106-115 miscele di clorobromo- benzolo con un miscuglio equimolecolare degli altri due componenti.

Come rappresentazione grafica usiamo il solito diagramma triangolare (fig. 1^a) sul quale vengono segnate le isoterme di 2° in 2°. Esse vennero tracciate per approssimazione e per interpolazione, riferendosi alle concentrazioni in rapporti molecolari. Siccome nella zona intorno all'angolo del bicloro- benzolo queste isoterme assumono una forma più complicata e più interessante, intervenendo in essa i punti di minimo, così venne di questa zona data una rappresentazione in scala assai più larga (fig. 2^a) in cui le isoterme sono tracciate ad intervalli di 0°,05.

Quanto alla forma della superficie curva che risulta portando su un asse perpendicolare al piano del diagramma triangolare le temperature, si vede

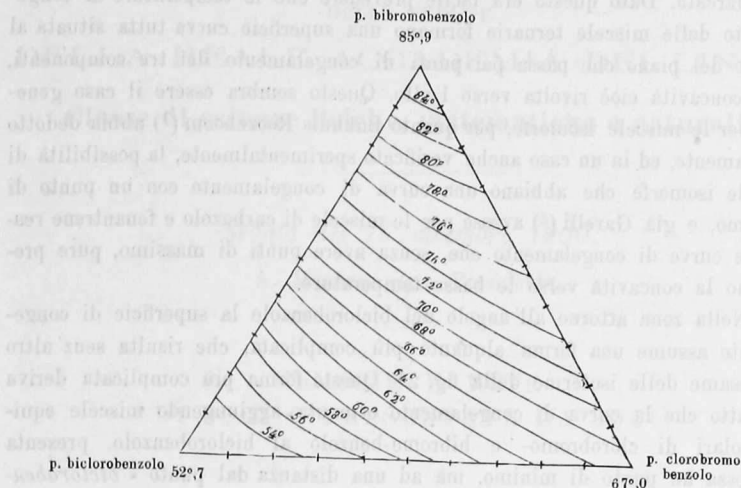


Fig. 1.

subito come essa sia di forma assai semplice. Ricordiamo anzitutto che, come

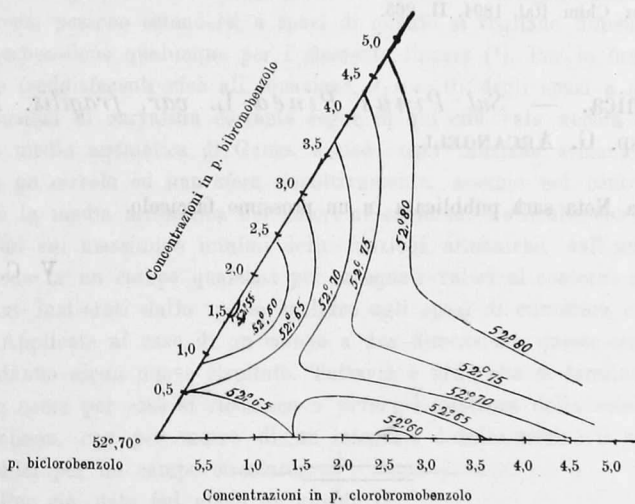


Fig. 2.

risulta dalle figure 1^a e 2^a del nostro già citato lavoro, le tre curve di congelamento delle miscele binarie giacciono tutte al disotto delle rette congiun-

genti i punti di congelamento dei loro due componenti; le curve riferentisi alle miscele contenenti biclorobenzolo presentano entrambe un punto di minimo ben marcato. Dato questo era facile prevedere che le temperature di congelamento delle miscele ternarie formano una superficie curva tutta situata al disotto del piano che passa pei punti di congelamento dei tre componenti, colla concavità cioè rivolta verso l'alto. Questo sembra essere il caso generale per le miscele isomorfe, per quanto Bakhuis Roozeboom⁽¹⁾ abbia dedotto teoricamente, ed in un caso anche verificato sperimentalmente, la possibilità di miscele isomorfe che abbiano una curva di congelamento con un punto di massimo, e già Garelli⁽²⁾ avesse per le miscele di carbazolo e fenantrene realizzate curve di congelamento che, senza avere punti di massimo, pure presentano la concavità verso le basse temperature.

Nella zona attorno all'angolo del biclorobenzolo la superficie di congelamento assume una forma alquanto più complicata, che risulta senz'altro dall'esame delle isoterme della fig. 2^a. Questa forma più complicata deriva dal fatto che la curva di congelamento ottenuta aggiungendo miscele equimolecolari di clorobromo- e bibromo-benzolo al biclorobenzolo, presenta anch'essa un punto di minimo, ma ad una distanza dal punto « *biclorobenzolo* » minore che i punti di minimo delle curve di congelamento delle due miscele binarie contenenti biclorobenzolo.

(¹) Zeitschr. f. physik. Ch. XXX. 395; Atti Accad. Amsterdam 28 ott. 1899, pag. 251.
(²) Gazz. Chim. ital. 1894. II. 263.

Botanica. — *Sul Pinus Pinea L. var. fragilis.* Nota del Corrisp. G. ARCANGELI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

V. C.