

## NUOVO METODO PER DETERMINARE I CRISTALLI MISTI

## DEPOSTI DALLE LEGHE A VARIE TEMPERATURE,

*per* DOMENICO MAZZOTTO.*(Con una tavola).*

Allorchè si abbassa la temperatura di una lega liquida di due metalli, si raggiunge in generale, come nelle altre miscele binarie, un punto di saturazione al quale incomincia a depositarsi una fase solida; questa può, a seconda dei casi, esser costituita o da uno dei metalli allo stato di purezza o da cristalli misti di esso e del secondo componente. Nel primo caso la natura del deposito rimane, naturalmente, costante col procedere del raffreddamento, ma nel secondo caso avviene in generale che coll'abbassarsi della temperatura aumenti in modo continuo nei cristalli misti depositati la proporzione del secondo componente rispetto al primo fino a raggiungere un maximum al punto eutetico.

Se fosse possibile separare completamente ad una data temperatura la parte liquida dalla parte solida della miscela, si potrebbe riconoscere, coll'analisi chimica, la composizione dei cristalli misti in equilibrio colla soluzione a detta temperatura, ma nel far ciò, oltre alla difficoltà meccanica di tale separazione, si incontra la difficoltà che la massa dei cristalli raccolta a detta temperatura sarebbe mescolata ai cristalli di concentrazioni differenti depositati alle temperature superiori, a meno che quella temperatura non abbia persistito un tempo tanto lungo da aver permesso che, per lento processo di diffusione solida, tutti i cristalli si sieno trasformati in quelli in equilibrio alla temperatura stessa.

Oltre al detto metodo di separazione meccanica molti altri metodi furono tentati per determinare la composizione dei cri-

stalli misti depositati dalle leghe <sup>1)</sup> quali: il metodo fondato sulla ricerca della concentrazione limite della lega che presenta punto eutetico, i metodi fondati sulla determinazione della dilatabilità, della conduttività elettrica, della densità e della forza elettromotrice delle leghe solide o liquide, il metodo micrografico, quello della determinazione delle calorie di formazione delle leghe solide, il metodo fondato sull'abbassamento del punto di solidificazione dei due metalli puri e finalmente il metodo dell'analisi termica proposto più recentemente dal Tammann <sup>2)</sup>

In generale questi metodi non diedero risultati molto soddisfacenti nè concordanti ed in alcuni casi diedero perfino risultati contraddittori, in parte per difficoltà ed incertezze inerenti ai metodi stessi, in parte per complicazioni che sorgono all'atto di applicarli ai casi particolari. Fra questi, il metodo che pare debba condurre a risultati più sicuri è quello dell'analisi termica, metodo che nel corso di questa nota verrà applicato ad alcune leghe da me studiate; tale metodo però, come la maggior parte dei metodi sopra indicati, riguarda solo la composizione dei cristalli misti che si depositano al punto eutetico.

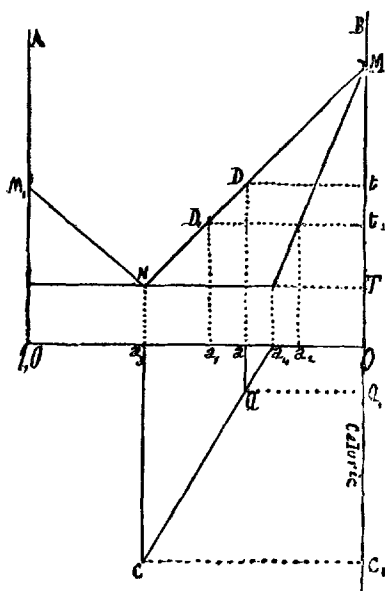
Avendo io studiato un metodo che può applicarsi alla determinazione dei cristalli misti che si depositano, non solo al punto eutetico ma anche a temperature superiori ad esso, ed è quindi applicabile anche alle leghe che non presentano punto eutetico, credo opportuno di descriverlo, per quanto debba esso pure lottare nella sua applicazione con difficoltà che ne limitano la precisione.

Il metodo può chiamarsi « metodo delle calorie di fusione » poichè si fonda sulla conoscenza delle calorie di fusione svolte dai cristalli misti nel solidificarsi. Da queste si può dedurre il peso dei cristalli stessi, e conoscendosi inoltre la variazione di concentrazione subita dalla lega liquida nel depositare quei cristalli, è facile calcolare la composizione dei cristalli depositati.

1) Vedi B. Roozeboom — Die heterogenen Gleichgewichte II parte pag. 204 (Braunschweig 1904).

2) G. Tammann — Zeitschrift f. anorg. Chemie. Vol. 47<sup>a</sup> pag. 306 (1905).

Sia infatti (fig. 1)  $MNM'$  il diagramma di solidificazione delle leghe di due metalli A e B, le cui concentrazioni, rispetto al componente A, sono indicate sull'asse orizzontale da 0 ad 1, e consideriamo la lega di concentrazione  $a$  che incomincia a solidificarsi al punto D della linea MN, corrispondente alla temperatura  $t$ . Quando la temperatura di detta lega si sarà abbassata fino a  $t_1$  il punto figurativo si sarà portato al punto  $D_1$  cui corrisponde la concentrazione  $a_1$ , e supponiamo sia  $p$  il peso dei cristalli depositi fra le temperature  $t$  e  $t_1$ .



L'unità di peso della lega si sarà divisa in due parti:

- 1°) un peso  $p$  di cristalli di composizione incognita  $a_1$ .
- 2°) un peso  $1 - p$  di lega liquida di composizione  $a_2$ .

Il peso del componente A contenuto nella porzione (1) sarà  $p a_1$ ; il peso dello stesso componente contenuto nella porzione (2) sarà  $(1 - p) a_2$ , e dovendo la loro somma essere uguale ad  $a$  si avrà

$$p a_2 + (1 - p) a_1 = a$$

$$(1) \quad a_2 = \frac{a - a_1}{p} + a_1.$$

Il peso  $p$  sarà dato dalla formula

$$(2) \quad p = \frac{Q}{c}$$

nella quale  $Q$  esprime le calorie sviluppate nella solidificazione parziale avvenuta fra le temperature  $t$  e  $t_1$ , e  $c$  il calore di fusione medio del solido deposto, che potrà dedursi nel seguente modo:

Siano  $Q_1$  il numero di calorie sviluppate dalla lega al punto eutetico e  $c_1$  le calorie di fusione dalla lega eutetica; il peso dell'eutetica contenuta nella lega da noi considerata sarà  $Q_1/c_1$  e quello totale dei cristalli misti  $1 - Q_1/c_1$ . Se inoltre indichiamo con  $c_2$  il calore totale di fusione della lega, sarà  $c_2 - Q_1$  il numero totale di calorie svolte dalla solidificazione dei cristalli misti e quindi il calore di fusione medio di questi sarà

$$(3) \quad c = \frac{c_2 - Q_1}{1 - Q_1/c_1}$$

valore che potrà, entro i limiti di approssimazione consentiti dal metodo, introdursi nella (2) e con esso calcolare  $p$  da introdursi nella (1).

Evidentemente se questa darà  $a_2 = 0$  ciò significherà che il componente B si deposita puro dalle leghe che rispetto all'eutetica hanno un eccesso del componente B, e se si avrà  $a_2 = 1,00$  ciò indicherà che si deposita puro il componente A dalle leghe con eccesso di A.

Nei casi in cui la lega solidifichi completamente al disopra del punto eutetico, sarebbe  $Q = 0$  e perciò:

$$c = c_2.$$

Un importante caso particolare di applicazione della formula (1) è quello in cui la temperatura  $t$ , corrisponda alla temperatura  $T$  del punto eutetico; in tal caso indicando con  $a_2$  la composizione dell'eutetica, e con  $a_1$  quella dei cristalli

misti che si depongono a quella temperatura, la (1) assumerà la forma

$$(4) \quad a_1 = \frac{a - a_2}{p} + a_2$$

ed il peso  $p$  dei cristalli misti sarà dato semplicemente, come sopra si è veduto, da

$$(5) \quad p = 1 - \frac{Q_1}{c_1}.$$

Il valore di  $a_1$  può quindi in questo caso determinarsi indipendentemente dal valore di  $c$ .

Osserveremo che sostituendo nella (4) a  $p$  il valore dato dalla (5) si ottiene la relazione

$$\frac{Q_1}{c_1} = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1}$$

e riferendosi alla fig. 1 si riconosce che la differenza  $a - a_1$  è rappresentata dal segmento  $\overline{a a_1}$  e la differenza  $a_2 - a_1$  è rappresentata dal segmento  $\overline{a_2 a_1}$ , si ha quindi

$$\frac{Q_1}{c_1} = \frac{\overline{a a_1}}{\overline{a_2 a_1}}.$$

Da questa relazione risulta che il punto  $a_1$  si può determinare graficamente tirando dai punti  $a_2$  ed  $a$  due ordinate  $a_2 C$ ,  $a Q$  rispettivamente uguali a  $c_1$  e  $Q_1$  e prolungando  $\overline{CQ}$  fino al suo incontro coll'asse delle concentrazioni. Dovendo poi le varie leghe che compiono la solidificazione al punto eutetico dare per  $a_1$  lo stesso valore, i punti  $Q$  corrispondenti alle varie leghe dovranno trovarsi sulla linea retta  $\overline{Ca_1}$ .

Se adunque si tirano dai punti rappresentanti le concentrazioni delle varie leghe con eccesso dell'uno o dell'altro metallo delle ordinate rispettivamente proporzionali alle calorie ( $Q_1$ ) sviluppate dalle singole leghe al punto eutetico, le estremità di tali ordinate si troveranno su di una linea retta che incontrerà l'asse delle concentrazioni nel punto ( $a_1$ ) indicante la composizione dei cristalli misti depositi dalle dette leghe al punto eutetico.

È questa appunto la costruzione indicata dal Tammann (l. c.) sotto il titolo di « analisi termica », colla differenza che il Tammann rappresenta colle dette ordinate le durate dell'arresto del termometro al punto eutetico, invece delle calorie sviluppate che sono evidentemente ad esse proporzionali.

Farò una prima applicazione del metodo alle leghe Pb—Sn, traendo i valori necessari al calcolo da una mia precedente memoria <sup>1)</sup> nella quale determinai, col metodo del raffreddamento, le calorie di fusione sviluppate di 5° in 5° da una serie di dette leghe.

Nella tabella I, sono indicati i valori sperimentali, estratti o dedotti dalla pag. 23 della suddetta memoria, nonchè i valori di  $c$ ,  $a_1$ , ed  $a_2$ , con essi calcolati per mezzo delle formule indicate accanto ai valori stessi.

A maggior schiarimento dirò:

I valori di  $a$  indicano la concentrazione iniziale della lega rappresentata dal peso del componente più fusibile contenuto nell'unità di peso di essa:

I valori di  $t$  sono le temperature alle quali si ebbe il primo rallentamento massimo del termometro:

Le temperature  $t_1$  alle quali si riferisce la cercata composizione dei cristalli misti, furono scelte in modo che fra le temperature  $t$  e  $t_1$  fossero comprese le più forti erogazioni di calorie di solidificazione da parte dei cristalli misti, pur prendendo  $t_1$  abbastanza vicino a  $t$  da far ritenere che i cristalli depositi nell'intervallo abbiano composizione sensibilmente costante:

I valori di  $c_2$  non comprendono le calorie sviluppate nella trasformazione allo stato solido, che trovai avvenire in dette leghe al di sotto del punto eutetico:

I valori di  $Q_1$  furono dedotti dalle tabelle grafiche unite alla detta memoria tenendo anche calcolo delle curve ottenute col riscaldamento:

1) D. Mazzotto — *Determinazione delle calorie di fusione delle leghe binarie di piombo, stagno, bismuto e zinco.* — Memorie del R. Istituto Lombardo Vol 16° pag. 1. 1886.

I valori di  $Q$  si ottengono sommando le calorie di fusione sviluppate dalle rispettive leghe dal principio della solidificazione alla temperatura  $t_1$ :

I valori di  $a_1$  furono letti sulla linea di solidificazione riprodotta in piccola scala nella Tavola I, fig. 1 e costruita col mezzo dei valori di  $t$  e di  $a$ .

Furono escluse dal calcolo le leghe più prossime all'eutetica perchè contenendo piccole quantità di cristalli misti non servono a determinarne la composizione.

TABELLA I. *Leghe di piombo e stagno.*

Eutetica  $\left\{ \begin{array}{l} \text{punto di solidificazione } T = 180^\circ \\ \text{composizione } a_s = 0,63 \text{ Sn} \\ \text{calorie di fusione } c_1 = 9,5. \end{array} \right.$

	Lega	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$a$	Sn =	0,941	0,889	0,800	0,667	0,571	0,500	0,428	0,333	0,200	0,111	0,059
$t$		218°	210°	200°	184°	192°	205°	219°	240°	268°	289°	304°
$c_1$		13,2	12,5	11,5	10,3	9,4	8,7	8,1	7,0	6,0	5,7	5,8
$Q_1$		1,1	2,5	5,0	8,5	8,4	7,0	5,5	3,8	1,2	0	0
$c$	(3)	13,7	13,6	13,7	—	—	6,5	6,2	5,4	5,5	5,7	5,8
$t_1$		205°	195°	185°	—	—	185°	205°	225°	245°	265°	285°
$Q$		8,94	7,62	5,66	—	—	1,54	1,47	1,86	3,13	4,30	4,88
$a_1$		0,84	0,75	0,66	—	—	0,60	0,51	0,41	0,31	0,21	0,13
$a_s$	(2) (1)	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	—	—	<b>0,18</b>	<b>0,16</b>	<b>0,17</b>	<b>0,12</b>	<b>0,08</b>	<b>0,05</b>
$a_s$	(5) (4)	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	—	—	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>0,13</b>	<b>0,14</b>	—	—

Riguardo ai valori calcolati di  $c$  osserveremo che le leghe più ricche di stagno 1, 2, 3 diedero valori che poco differiscono dal calore di fusione dello stagno (13,6) il che fa già ritenere che il metallo in eccesso da esse depositato sia dello stagno

puro o quasi tale; le altre leghe hanno un calore di fusione molto minore, ma in generale maggiore del calore di fusione del piombo (5,4) il che fa presumere che unitamente al piombo si depositi dello stagno.

La concentrazione ( $a_s$ ) dei depositi ottenuti dalle leghe più ricche di stagno sono prossime all'unità il che conferma che il metallo depositato è dello stagno puro; quelle delle leghe più ricche di piombo aumentano abbastanza regolarmente col diminuire della temperatura  $t$ , indicando così che si depositano dei cristalli misti sempre più ricchi di stagno, fino ad una concentrazione di circa 18% di stagno.

Nell'ultima riga della tabella I sono registrati i valori calcolati per  $a_s$ . Le tre leghe più ricche di stagno danno per  $a_s$  dei valori molto vicini all'unità il che conferma il risultato precedente, che il deposito sia di stagno puro; le leghe 6, 7, 8, 9, più ricche in piombo dell'eutetica ma che compiono la loro solidificazione al punto eutetico, danno, come la teoria fa prevedere, per la composizione dei cristalli depositi a questo punto, dei valori da  $a_s$  sensibilmente costanti, la cui media  $a_s = 0,14$  non differisce molto dal valore 0,18 verso cui tendono i valori sopra trovati di  $a_s$ .

Le leghe 10 ed 11 che si solidificano completamente al di sopra del punto eutetico non possono servire alla determinazione di  $a_s$ .

Nella parte inferiore della fig. 1 Tav. I è eseguita la costruzione del Tammann usando i valori di  $Q_1$  registrati nella tab. I. I punti si allineano sensibilmente sopra due linee rette, che da una parte si incontrano in un punto che dà la concentrazione ed il calore di fusione dell'eutetica, e dall'altra incontrano l'asse delle concentrazioni in due punti corrispondenti ai valori di  $a_s$  poco differenti da quelli trovati col mezzo delle formule (4) e (5).

Nella figura stessa sono segnati anche i punti rappresentanti le concentrazioni ( $a_s$ ) dei cristalli misti depositati dalle leghe con eccesso di piombo a temperature superiori al punto eutetico.

Il valore limite (0,18 Sn) verso cui tende la linea che li congiunge, prolungata fino al punto eutetico, dovrebbe coincidere col valore (0,14 Sn) trovato per  $a_s$  coll'altro metodo.



Per valore comune si può prendere il valore medio (0,16 Sn) e ciò è tanto più giustificato inquantochè, uno di questi valori si deduce dalla determinazione del peso dei cristalli misti e l'altro dalla determinazione del peso dell'eutetica, pesi che sono in certo modo l'uno complementare l'altro, poichè molte cause d'errore che tendono ad aumentare il primo diminuiscono l'altro e viceversa.

Detto valore medio si accorda con quello recentemente adottato da Rosenhain e Tucker <sup>1)</sup> nel loro scrupoloso studio sulle leghe eutetiche di stagno e piombo.

Essi infatti dopo aver riconosciuto, con ricerche termiche, che il piombo deponeva al punto eutetico dei cristalli misti di composizione prossima al 16%, mantennero per sei settimane, a temperatura costante di 180° delle leghe contenenti il 15, 16, 17, 18% di stagno onde avessero agio di assumere il meglio possibile lo stato di equilibrio. Osservatele poscia col metodo micrografico, constatarono che la lega al 16% presentava fra le altre il massimo grado di omogeneità e dovea quindi considerarsi come il limite di saturazione dello stagno e piombo solidi alla temperatura del punto eutetico.

Potremo ora estendere il metodo ad altre leghe.

Le leghe di Sn Zn da me studiate non formano una serie completa, essendomi dovuto arrestare alla concentrazione 0,667 Sn perchè le leghe più ricche di zinco si fondevano oltre i 300°, temperatura che non poteva oltrepassare coll'apparecchio da me usato. I valori da esse forniti presentano quindi qualche incertezza.

La tabella II fornisce i valori sperimentali dedotti dalla pag. 25 della citata mia memoria, colle stesse norme indicate per dedurre i corrispondenti valori della tabella I, ed i valori  $c$ ,  $a_2$ ,  $a_4$  calcolati in base ad essi.

1) W. Rosenhain e P. A. Tucker Royal Society Transactions. Vol. 209, pag. 89 (1908).

TABELLA II. *Leghe di stagno e zinco.*

Eutetica  $\left\{ \begin{array}{l} \text{punto di solidificazione } T = 196^{\circ} \\ \text{composizione } a_3 = 0,93 \text{ Sn} \\ \text{calorie di fusione } c_1 = 15,6. \end{array} \right.$

	Lega	1	2	3	4	5	6
$a$	Sn =	0,952	0,941	0,923	0,889	0,800	0,667
$t$		210°	205°	200°	210°	260°	305°
$c_2$		15,3	15,8	16,3	17,7	20,8	22,8
$Q_1$		8,8	11,6	14,9	15,0	13,5	11,4
$c$	(3)	15,0	16,0	—	—	54,1	42,4
$t_1$		—	—	—	—	210°	265°
$Q$		—	—	—	—	5,39	5,83
$a_1$		—	—	—	—	0,89	0,78
$a_2$	(2)(1)	—	—	—	—	— 0,01	— 0,02
$a_3$	(5)(4)	1,00	0,98	—	—	— 0,03	— 0,03

Osserveremo che i valori di  $c$  dalla parte delle leghe con eccesso di stagno e più ancora dalla parte di quelle con eccesso di zinco, sono riusciti più elevati dei rispettivi valori del calore di fusione dello stagno e dello zinco puri; è probabile che questo fatto si colleghi colla grande quantità di calore *assorbito* da queste leghe nel formarsi, dimostrata in altra mia nota <sup>1)</sup>.

I valori di  $a_2$  per le leghe 1 e 2 più ricche di stagno non si poterono calcolare perchè tali leghe si solidificano a pochi gradi di distanza dal punto eutetico; si poterono però calcolare i valori di  $a_1$  che, risultando vicini all'unità, indicano che lo stagno si deposita puro.

1) D. Mazzotto. *Fenomeni termici nella formazione delle leghe*. Rendiconti R. Istituto Lombardo, Vol. 18°, pag. 165 (1888).

Dalle leghe più ricche di zinco, 6 e 7, si ebbero per  $a_1$  e per  $a_2$  dei valori vicini a zero il che indicherebbe che anche lo zinco si deposita puro.

Anche la costruzione del Tammann (Tav. I. fig. 2) eseguita coi valori sopra registrati, indica che le leghe con eccesso di stagno depositano stagno puro, e quanto alle leghe con eccesso di zinco, benchè la retta congiungente i tre punti sperimentali sia ancora piuttosto lontana dalla intersezione coll'asse delle concentrazioni, pure dimostra tale direzione da far ritenere che l'incontro avvenga presso lo 0 e che quindi anche lo zinco si depositi puro.

La tabella III e la fig. 3 della Tavola I si riferiscono alle leghe di stagno e bismuto.

I valori di  $c$  sono poco differenti come lo sono i calori di fusione dei due metalli componenti.

TABELLA III. *Leghe di stagno e bismuto.*

Eutetica  $\left\{ \begin{array}{l} \text{punto di solidificazione } T = 137^\circ \\ \text{composizione } a_2 = 0,42 \text{ Sn} \\ \text{calorie di fusione } c_1 = 9,8. \end{array} \right.$

	Lega	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$a$	Sn =	0,941	0,889	0,800	0,667	0,571	0,500	0,428	0,333	0,200	0,111
$t$		222°	214°	200°	180°	160°	150°	138°	160°	200°	225°
$c_1$		12,8	12,6	11,7	10,7	10,5	10,6	10,6	10,7	10,8	11,2
$Q_1$		0,0	0,0	1,2	3,9	6,3	7,9	9,7	7,8	4,3	2,2
$c$	(3)	12,8	12,6	12,0	11,3	11,8	—	—	—	11,6	11,6
$t_1$		205°	185°	165°	150°	140°	—	—	—	165°	195°
$Q$		10,80	10,56	8,76	5,78	4,15	—	—	—	4,38	5,83
$a_1$		0,82	0,69	0,59	0,50	0,44	—	—	—	0,32	0,22
$a_2$	(2) (1)	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,88</b>	<b>0,83</b>	<b>0,80</b>	—	—	—	<b>0,003</b>	<b>0,008</b>
$a_4$	(5) (4)	—	—	<b>0,85</b>	<b>0,83</b>	<b>0,84</b>	<b>0,83</b>	—	<b>0,006</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>

I valori  $a_1$ , ottenuti dalle leghe con eccesso di stagno, indicano il depositarsi di cristalli misti in cui la proporzione del bismuto va gradatamente aumentando fino al 17-20%; questo valore limite deve essere però, come nel caso delle leghe di Pb-Sn, un po' troppo elevato perchè i valori di  $a_1$  (che danno una media, 0,84 Sn), indicano nei cristalli misti depositi al punto eutetico una composizione del 16% di bismuto.

Dando maggior peso a questo valore che risulta come media di quattro determinazioni con leghe differenti, e tenendo pur conto che la costruzione del Tammann dà per  $a_1$  il valore 15% Bi; terremo come composizione definitiva dei cristalli misti al punto eutetico 16% Bi.

Le leghe con eccesso di bismuto danno valori di  $a_1$  di poco inferiori a zero, però i valori di  $a_1$  forniti dalle due ultime leghe pare accennino alla formazione di cristalli misti con piccole quantità (2%), di stagno, e ad eguale risultato condurrebbe la costruzione del Tammann; ad ogni modo si può concludere che lo stagno si deposita sensibilmente puro, perchè l'accertamento di differenze così piccole, sorpassa i limiti di precisione del metodo.

Finalmente osserveremo la tabella IV e la relativa fig. 4 della Tavola I nelle quali sono indicati i risultati forniti dalle leghe di bismuto e piombo.

TABELLA IV. *Leghe di bismuto e piombo.*

Eutetica  $\left\{ \begin{array}{l} \text{punto di solidificazione } T = 125^{\circ} \\ \text{composizione } a_3 = 0,60 \text{ Bi} \\ \text{calorie di fusione } c_1 = 5,0. \end{array} \right.$

	Lega	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$a$	Bi =	0,889	0,800	0,667	0,571	0,500	0,429	0,333	0,200	0,111
$t$		230°	199°	146°	130°	147°	170°	200°	255°	285°
$c_2$		10,35	8,59	6,32	4,75	4,05	3,72	3,64	4,36	4,98
$Q_1$		1,4	2,5	4,2	4,6	3,0	1,2	0,0	0,0	0,0
$c$	(3)	12,5	12,2	13,1	—	—	3,29	3,60	4,36	4,98
$t_1$		200°	170°	135°	—	—	130°	150°	200°	255°
$Q$		6,70	4,77	1,67	—	—	2,60	3,31	3,60	4,20
$a_1$		0,79	0,705	0,62	—	—	0,57	0,49	0,33	0,19
$a_2$	(2) (1)	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	—	—	<b>0,39</b>	<b>0,31</b>	<b>0,17</b>	<b>0,09</b>
$a_3$	(5) (4)	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,04</b>	—	<b>0,35</b>	<b>0,38</b>	—	—	—

I valori di  $c$  ottenuti dalle leghe con eccesso di bismuto differiscono poco dal calore di fusione di questo metallo, ma quelli delle altre leghe, come pure il valore  $c_1$  dell'eutetica sono molto bassi in confronto a quelli dei componenti (Bi 12,6; Pb 5,4). È questo un fatto opposto a quello osservato colle leghe di Sn Zn e pare in relazione col fatto che queste leghe, come dimostrai nella nota citata a pag. 189, *sviluppano* molto calore all'atto della loro formazione.

Le leghe con eccesso di bismuto depositerebbero, tanto secondo i valori di  $a_1$ , come secondo la costruzione del Tamman, il bismuto puro, mentre i valori di  $a_2$  indicherebbero che il deposito contiene una piccola parte di piombo; potremo ad ogni modo concludere che il bismuto si deposita sensibilmente puro.

Nelle leghe con eccesso di piombo, invece, i valori di  $\alpha$ , dimostrano che vi è deposizione di cristalli misti di concentrazione crescente fino al maximum, assai elevato, di 39% di Bi, ed un valore poco differente (38%) assegnano alla concentrazione dei cristalli depositi al punto eutetico tanto i valori di  $\alpha$ , quanto la costruzione del Tammann.

Nella seguente tabella V sono raccolti, insieme ai miei, i risultati ottenuti, dagli altri sperimentatori che determinarono con differenti metodi la composizione dei cristalli depositi dalle leghe studiate in questa nota.

Siccome la massima parte di detti metodi si riferiscono alla composizione del deposito che si forma al punto eutetico, così, dei miei risultati non ho riprodotto nella tabella che quelli che si riferiscono al detto punto. Solo i risultati delle esperienze di Heycock e Neville si riferiscono a temperature superiori al punto eutetico, e precisamente a temperature assai vicine al punto di solidificazione del metallo puro; ma siccome non forniscono risultati quantitativi, sono indicati con un *si* i casi in cui l'abbassamento del punto di fusione (maggiore del teorico) indica la probabile formazione di cristalli misti e con un *no* i casi contrari.

I metodi sono tra quelli già citati a pag. 181, cioè:

- |                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| I. Limiti dell'eutetica   | IV. Abbassamento punto di fusione |
| II. Analisi chimica       | V. Micrografico                   |
| III. Forza elettromotrice | VI. Analisi termica.              |

TABELLA V. *Cristalli misti al punto eutetico.*

I numeri indicano la quantità del primo metallo in 100 del totale.

Autori	Metodi	Pb in Sn	Sn in Pb	Sn in Zn	Zn in Sn	Sn in Bi	Bi in Sn	Bi in Pb	Pb in Bi
Kapp <sup>1)</sup>	I	0	6	—	—	0	8	—	—
Shepherd <sup>2)</sup>	II	—	0	—	—	—	0	5	4
detto <sup>3)</sup>	III	—	—	—	—	tracce	tracce	10	10
Heycock e Neville <sup>3)</sup>	IV	si	si	no	si	no	si	—	no
Herschkovitsch <sup>4)</sup>	III	—	—	10	2	—	—	—	—
Rosenhain e Tucker <sup>5)</sup>	V	0	16	—	—	—	—	—	—
Mazzotto	VI	0	16	0	0	0	16	38	0

D. MAZZOTTO

- 1) Kapp. — *Annalen der Physik*. Vol. 6<sup>o</sup> pag. 754 (1901).
- 2) Shepherd. — *Journal of Phys. Chem.* Vol. 7<sup>o</sup> pag. 15 (1903).
- 3) Heycock e Neville. — *Journal Chem. Society*. Vol. 61-71. Vedi anche *Beihälter* Vol. 17<sup>o</sup> pag. 289 (1893).
- 4) Herschkowitsch. — *Zeitschr. Physik. Chemie*. Vol. 27<sup>e</sup> pag. 123 (1898).
- 5) Rosenhain e Tucker. — *l. c.* a pag. 191.

Riepilogando diremo che, per quanto non possa attendersi da queste determinazioni un grado elevato di precisione, sia perchè il raffreddamento delle leghe è molto lontano dal soddisfare alle condizioni teoriche che lo suppongono tanto lento da permettere lo stabilirsi, ad ogni singola temperatura, dell'equilibrio fra la lega liquida ed i cristalli depositi, sia perchè le calorie sviluppate nella solidificazione dei cristalli misti non si possono sempre separare completamente da quelle dovute alla solidificazione dell'eutetica ed alle trasformazioni allo stato solido che quasi generalmente avvengono in queste leghe, etc. si può tuttavia con sufficiente sicurezza concludere:

Il piombo contenuto nelle *leghe di piombo e stagno* si solidifica sotto forma di cristalli misti il cui contenuto di stagno va aumentando coll'abbassarsi della temperatura di solidificazione fino a raggiungere, se la quantità di stagno presente lo permette, il maximum del 16% circa al punto eutetico (180°). Lo stagno in eccesso si solidifica puro.

La lega eutetica contenente in massa 63% di stagno è perciò costituita da:

56% di stagno puro

44% di cristalli misti contenenti 37 di piombo e 7 di stagno.

Le *leghe di stagno e zinco*, non diedero indizio di deposizione di cristalli misti e l'eutetica (196°) è costituita da:

7% di zinco

93% di stagno.

Lo stagno contenuto nelle *leghe di bismuto e stagno* si solidifica in cristalli misti il cui contenuto in bismuto va aumentando coll'abbassarsi della temperatura di solidificazione fino a raggiungere, se vi è bismuto in quantità sufficiente, un maximum di circa 16% al punto eutetico (137°). Il bismuto in eccesso si solidifica sensibilmente puro.

La lega eutetica contenente in tutto 43% di stagno risulta quindi composta da:



47,5% di bismuto puro

52,5% di cristalli misti contenenti 43 di Sn. e 9,5 di Bi.

Il piombo contenuto nelle *leghe di piombo e bismuto* si solidifica in cristalli misti il cui contenuto in bismuto va aumentando coll'abbassarsi della temperatura di solidificazione raggiungendo, al punto eutetico (125°) il maximum notevole di circa 38% se la quantità di bismuto non è inferiore a questo limite.

Il bismuto in eccesso si deposita sensibilmente puro.

La lega eutetica contenente in tutto 60% di bismuto è quindi costituita da:

35,5% di bismuto puro

64,5% di cristalli misti contenenti 24,5 di bismuto e 40 di piombo.

Istituto Fisico R. Università Modena

Marzo 1909.