

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica. — *Sul monossulfuro di Silicio* ⁽¹⁾. Nota I di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Le ricerche finora ripetutamente intraprese sui solfuri di silicio non ricevettero quella estensione che l'importanza loro meriterebbe. Oltre ai vari solfuri misti del silicio tetravalente non è noto con certezza che il bisolfuro, SiS_2 ; e il comportamento del bisolfuro stesso non venne ancora completamente studiato. Ma la maggiore incertezza regnava sul monossulfuro: esso fu intraveduto ogniqualvolta si tentò di preparare i solfuri solforando il silicio elementare, ma non fu mai stabilita con sicurezza la sua esistenza.

P. Sabatier ⁽²⁾ facendo agire l'idrogeno solforato sul silicio cristallino al rosso vivo, notava la formazione di una sostanza nera ed una giallastra, molto abbondanti, insieme agli aghi bianchi sericei del bisolfuro. Egli suppose, anche per la presenza di alcuni cristallini di silicio nella sostanza sublimata, che i corpi colorati fossero una miscela di solfuro e di silicio amorfo; ammettendo che a temperatura elevata si formasse un sottosolfuro che si sarebbe scisso in silicio e bisolfuro a temperature inferiori, per la sua instabilità.

Colson ⁽³⁾ studiando l'azione del solfuro di carbonio sul silicio al calor bianco ottenne soltanto un corpo giallo polveroso, ed un corpo giallastro scuro. La sostanza gialla all'analisi risultava essere monossulfuro, SiS , e svolgeva idrogeno trattandola con gli alcali, attestando lo stato di riduzione del silicio in essa combinato. Il corpo giallastro scuro non possedeva questa proprietà e secondo Colson sarebbe stato l'ossisolfuro, SiOS .

Sabatier ⁽⁴⁾ ritornando su quanto aveva già comunicato notava che anche egli, come Colson, aveva osservata una sostanza gialla, che si formava insieme a quella nerastra e che si deponiva nelle parti più fredde della canna di porcellana in cui aveva operato. Per il corpo nero, avente composizione variabile, egli manteneva l'ipotesi già accennata; per quello giallo dai risultati delle analisi deduceva la formola Si_3S_4 . Un tale sottosolfuro sarebbe sfuggito alla decomposizione perchè raffreddatosi bruscamente; ed anche il calore svolto nell'idrolisi si accordava con la sua natura di solfuro inferiore.

Recentemente il bisolfuro di silicio venne studiato molto più ampiamente da W. Hempel e v. Haasy ⁽⁵⁾. Questi autori combinarono il solfo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore in Milano.

⁽²⁾ Sabatier, *Compt. Rend.* 90, pag. 819 (1880).

⁽³⁾ Colson, *Compt. Rend.* 94, pag. 1526 (1884); *Bull.* (2), 38, pag. 56.

⁽⁴⁾ Sabatier, *Bull.* (2), 38, pag. 153 (1882).

⁽⁵⁾ W. Hempel u. von Haasy, *Zeit. für anorg. Chem.* 23, pag. 39.

con il silicio amorfo attivo da essi ottenuto, e notarono che insieme al bisolfuro si formava una sostanza gialla aranciata, forse monosolfuro, di cui però non si occuparono.

Dall'insieme di questi dati l'esistenza del monosolfuro appariva alquanto dubbia: se si poteva riconoscere la tendenza del silicio a produrre solfuri inferiori, non era possibile stabilire se fosse veramente un composto unico anche quella sostanza gialla che si distingueva più facilmente per i suoi caratteri fisici. Anche H. Grossmann nel trattato dell'Abegg riconosce tali incertezze⁽¹⁾.

Indirizzandomi allo studio dei solfuri di silicio ho tentato di usare un materiale che l'industria moderna produce in grande quantità, ricorrendo al ferro-silicio; e di semplificare i vari metodi di preparazione ricorrendo all'energia elettrica come mezzo di riscaldamento. Ho sperimentato dapprima con ferro-silicio al 90 % di silicio, che mescolato con polvere di solfo nelle proporzioni 1:2, in tutto gr. 150, venne posto in un crogiuolo di Hess alto cm. 17, e nella miscela vennero immersi due elettrodi di carbone cilindrici del diametro di mm. 21, terminati in punta a cono allungato, lontani circa 2 mm. Ai carboni ho fatto poi giungere una corrente di circa 80 Amp.. La corrente passando determina una reazione molta violenta; dopo la reazione il riscaldamento opportunamente moderato venne proseguito per eliminare tutto il solfo rimasto incombinato. Interrotto infine il riscaldamento, lasciai raffreddare in corrente di anidr. carbonica che perveniva attraverso un tappo forato di amianto, di cui era munito il crogiuolo.

Ottenni così una massa grigia spugnosa, che gettata nell'acqua si decompone svolgendo abbondantemente idrogeno solforato.

Per estrarre i solfuri di silicio formati, il prodotto grezzo venne sottoposto a sublimazione in una canna di porcellana posta a riscaldare in un fornello elettrico, cilindrico, a resistenza metallica. La canna chiusa ad un estremo veniva posta in comunicazione con l'altro, munito di un tubo a cloruro di calcio, con una pompa ad acqua. La temperatura in queste prime sublimazioni saliva a 1100-1200°, la pressione veniva mantenuta a mm. 20-30. A sublimazione compiuta, dopo che tutto si era raffreddato, ho spezzato la canna, ho osservato così che oltre il tappo di amianto posto a limitare la sostanza grezza era sublimato un corpo bruno nero che rivestiva in massa compatta le pareti del tubo, e oltre la sostanza nera nelle parti più esterne, più fredde, una sostanza gialla polverosa che per un certo tratto rivestiva l'altra. Il residuo non sublimabile era costituito di solfuro di ferro e da ferro-silicio sfuggito alla reazione.

Soltanto in alcuni casi ed in piccola quantità ho notata la formazione di bisolfuro, ma nettamente distinto dalla massa bruna. Il solfuro nerastro, molto abbondante, è amorfo, possiede una frattura concoide speculare, in

(1) H. Grossmann. Abegg, Hand. der Anorg. Chem. II, 2, pag. 353.

scaglie sottili è trasparente e di un colore rossastro-cupo: è una vera forma vetrosa. Nelle parti più interne il solfuro nero, pure essendo rivestito verso la superficie interna di uno strato vetroso e pure essendo dello stesso colore, ha una frattura opaca.

La sostanza vetrosa venne analizzata. L'analisi I si riferisce al composto scisso con soluzione di potassa al 30 %, in cui si discioglie completamente con svolgimento di idrogeno. Venne dosato l'idrog. solforato formatosi decomponendo la soluzione con ac. cloridrico in corrente di idrogeno e facendolo assorbire dalla soluzione di acqua ossigenata ammoniacale. Ho dosata poi la silice formatasi contemporaneamente. L'analisi II si riferisce al prodotto decomposto con acqua, con lieve riscaldamento, l'ac. solfidrico venne dosato nel modo anzidetto.

- I. Gr. 0,3322 di sostanza fornirono gr. 1,2860 di BaSO₄ e gr. 0,3346 di SiO₂.
 II. Gr. 0,3060 di sostanza fornirono gr. 1,1722 di BaSO₄.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per SiS
	I	II	
S	53,15	52,59	53,03
Si	47,36	—	46,97
			100,00

Il solfuro nero amorfo venne sottoposto a nuove sublimazioni. Le analisi che seguono si riferiscono a prodotti che avevano subito, compresa la prima, tre sublimazioni successive. La I si riferisce al solfuro vetroso, la II a quello opaco: la scissione venne compiuta con potassa.

- I Gr. 0,6082 di sostanza fornirono gr. 2,3694 di BaSO₄ e gr. 0,6126 di SiO₂.
 II. Gr. 0,6382 di sostanza fornirono gr. 2,4676 di BaSO₄ e gr. 0,6342 di SiO₂.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per SiS
	I	II	
S	53,49	53,08	53,03
Si	47,35	46,71	46,97

Ho dosato anche l'idrogeno che si svolge nella reazione con gli alcali, ponendo un pezzo di solfuro in una campanella su mercurio e facendovi poi pervenire a contatto una soluzione di potassa al 30 %.

- Gr. 0,1722 di sostanza fornirono ccm. 47 di H₂ a 21° e mm. 743.

Per cento parti:

	Trovato	Calcolato per SiS
H	3,14	3,33

La reazione con gli alcali è rappresentata dall'equazione complessiva



Del solfuro nero vetroso ho determinato il peso specifico, in benzolo, che risultò, con riduzione a pesate nel vuoto $D_4^{15^\circ} = 1,853$.

Per stabilire più esattamente le condizioni di esistenza del composto descritto l'ho sottoposto, come dissi, a nuove sublimazioni, in queste ho determinato la temperatura alla quale la sublimazione si rendeva evidente, per mezzo di un termoelemento Le-Châtelier, che venne posto con la sua guaina di quarzo a contatto del solfuro messo a sublimare. Sempre alla pressione di mm. 20-30, fino a 900° non si ha una sublimazione apprezzabile, al disopra fra $940-980^\circ$ la sublimazione si manifesta evidente. Tanto la forma vetrosa come la opaca si comportano egualmente; a tale temperatura si ha una volatilizzazione completa e non rimane che un tenue residuo di silice dovuto certamente ad ossidazione. Il sublimato consta sempre di una parte gialla nei luoghi più freddi, congiunta con una zona aranciata alla sostanza nera che si trova nelle parti più interne.

Intrapresi anche lo studio del solfuro giallo, che si forma costantemente sublimando quello nerastro, e che con tutta probabilità doveva possedere la stessa composizione, dato anche che sublimandolo riottenni da esso la forma nera. Il solfuro giallo che, come notò già Colson, somiglia nell'aspetto all'ossido mercurico precipitato, è ancor più instabile dell'altro: all'aria assorbe rapidamente l'umidità, svolge idrog. solforato e assume color bianco.

Le analisi eseguite col metodo precedente si riferiscono a prodotto ottenuto in tre sublimazioni diverse e sempre da quello nero.

- I. Gr. 0,4616 di sostanza fornirono gr. 1,7630 di BaSO_4 .
 II. " 0,3152 " " " 0,3148 di SiO_2 .
 III. " 0,4148 " " " 1,5930 di BaSO_4 e gr. 0,4152 di SiO_2 .

In cento parti:

	Trovato			Calcolato per Si S
	I	II	III	
S	52,44	—	52,73	53,03
Si	—	46,95	47,06	46,97

Anche questo solfuro si discioglie negli alcali con svolgimento di idrogeno. Esso non mostra struttura cristallina al microscopio.

PRODOTTI D'IDROLISI DEL MONOSOLFURO.

Sabatier aveva osservato che scindendo con l'acqua il solfuro nero da lui ottenuto si produceva, insieme a silice solubile, un corpo bruno che si

scioglieva negli alcali e nell'ammoniaca con svolgimento di idrogeno; ed in accordo con la sua ipotesi egli ammise che fosse silicio amorfo.

Il solfuro nero da me ottenuto trattato con l'acqua si decompone svolgendo completamente idrogeno solforato, e si produce della silice solubile ed un corpo molto suddiviso, insolubile, di colore aranciato scuro che ricorda quello dell'ocra.

Per preparare questo corpo, l'idrolisi venne compiuta con acqua prima bollita, in atmosfera di idrogeno e raffreddando a 0°. Separato poi per filtrazione e lavato abbondantemente con acqua e infine con alcool assoluto, fu posto a seccare su acido solforico, a peso costante.

Questo prodotto di idrolisi lasciato a contatto dell'acqua svolge lentamente idrogeno, e si trasforma in silice; la reazione è più rapida a caldo. Con la soluzione di ammoniaca e con quelle degli alcali caustici, a freddo, svolge rapidamente l'idrogeno trasformandosi in silice. Si discioglie, lentamente a freddo, nella soluzione di ac. fluoridrico con svolgimento di idrogeno. È insensibile agli altri acidi. Il composto secco, possiede le stesse proprietà di quello idrato, riscaldato su lamina di platino brucia formando silice: esso si mostra omogeneo amorfo al microscopio.

Per sottoporlo all'analisi, dopo seccato nel vuoto, venne tenuto in stufa a 120° a peso costante; si ebbero però delle diminuzioni molto piccole di peso. Il silicio venne dosato trasformandolo in silice con potassa al 30%, e l'idrogeno per combustione con ossido di rame. Le analisi I e II si riferiscono ad un prodotto ottenuto in una scissione; la III ad un'altra scissione.

I.	Gr. 0,1914 di sostanza	fornirono gr. 0,3250 di SiO ₂ .
II.	" 0,1782 " "	" 0,0232 di H ₂ O.
III.	" 0,1066 " "	" 0,1826 di SiO ₂ .

In cento parti:

	I	II	III
Si	79,84	—	80,54
H	—	1,44	—

Ho determinato anche l'idrogeno che si svolge nella decomposizione con gli alcali della sostanza delle analisi I e II.

Gr. 0,0436 di sostanza fornirono ccm. 52 di H₂ a 24° e mm. 731.

Per cento:

H 9,48.

Per quanto i dati fra le due scissioni siano alquanto concordanti, non può stabilirsi con sicurezza alcuna formula, perchè non si può escludere che nella sostanza vi sian contenute delle piccole quantità di silice. Venne tentato di separare la silice che in essa vi fosse contenuta sottoponendola a

lavaggio con ac. fluoridrico a freddo; ottenni così in due operazioni diverse un corpo simile al precedente e che aveva la composizione seguente:

- I. Gr. 0,2190 di sostanza fornirono gr. 0,4014 di SiO_2 .
II. " 0,0656 " " " 0,1234 di SiO_2 .

In cento:

	I	II
Si	86,18	88,45

L'acido fluoridrico, come dissi, finisce per disciogliere tutto il prodotto; non si può quindi escludere una decomposizione di esso nel lavaggio.

Sulla natura del composto che ho descritto non si può perciò decidere in maniera assoluta; ma è notevole il fatto che esso non perde l'idrogeno nemmeno dopo un lungo riscaldamento a 120° , come ho verificato in prove diverse; e che non elimina completamente l'ossigeno per lavaggio con acido fluoridrico. Queste proprietà, congiunte con la sua attività a reagire, come con l'acqua e con la soluzione di ammoniaca, lo ravvicinano a quegli idruri ossigenati del silicio che Wöhler⁽¹⁾ ha descritti per primo, al gruppo dei siliceni. Si differenzia da questi per un contenuto superiore di silicio⁽²⁾.

Volendo anche esaminare l'ipotesi che nella mia sostanza vi sia contenuto insieme ad un silicoossidrato del silicio amorfo, si dovrebbe ammettere una varietà di silicio amorfo molto attiva. Per quanto allo stato attuale delle nostre conoscenze non si possa escludere l'esistenza di diverse varietà di silicio amorfo, noi con sicurezza non conosciamo che quella che ha ottenuto e descritto Vigouroux⁽³⁾, che chimicamente è molto meno attiva del mio composto non reagendo con l'acqua e con l'ammoniaca che a temperatura elevata, e che è diversa per i caratteri fisici. Una forma molto attiva di silicio sarebbe il silicio amorfo α di Berzelius⁽⁴⁾, che possiede caratteri analoghi di attività al mio composto. Ma il silicio amorfo di Berzelius era un corpo molto impuro e secondo le ricerche di Vigouroux è dubbio che esso fosse una varietà di silicio.

Giova però notare che anche la considerazione del silicio amorfo α conduce all'ipotesi dei silicoossidrati, in quantochè in esso vi era contenuto idrogeno come idrato⁽⁵⁾, e con tutta probabilità vi era contenuto un silicene: Berzelius l'ottenne decomponendo un prodotto che facilmente conteneva siliciuro di potassio⁽⁶⁾, e i siliceni si ottennero decomponendo i siliciuri di calcio, magnesio, ferro.

(1) Wöhler, Liebig's Annalen, 127, pag. 257.

(2) A. Kolb, Zeit. für Anorg. Chem., 64, pag. 353.

(3) Vigouroux, Annalen (7), 12, pag. 153.

(4) Berzelius, Liebig's Annalen, 49, pag. 251.

(5) Berzelius, Pogg. Annalen, 1, pag. 212.

(6) Berzelius, Pogg. Annalen, 1, pag. 169.

Il monosolfuro giallo che ho pure descritto subisce l'idrolisi eliminando il solfo come idrogeno solforato. Esso si comporta però diversamente dalla forma nera, non produce silice solubile nè il composto che ho ora descritto; genera invece una sostanza bianca insolubile, che con gli alcali svolge energeticamente idrogeno. Questo composto si ravvicina per i suoi caratteri ai silicoossidruri più semplici come l'anidride silicoformica e gli acidi silicoossalici.

Questo diverso comportamento porterebbe ad ammettere che le due forme si dovrebbero considerare diversamente costituite. Sto compiendo lo studio di questi prodotti di idrolisi.

Da quanto ho esposto risulta stabilita l'esistenza del monosolfuro di silicio, SiS , in due forme diverse: una nera compatta che può assumere un aspetto vetroso, ed una polverulenta gialla; e che queste due forme si generano per sublimazione di una delle due di esse, sublimazione che si rende manifesta alla pressione di 20-30 mm. a temperatura di 940-980°. Inoltre anche dai fenomeni di idrolisi risulta che la forma nera compatta si deve considerare come un vero e proprio composto e non come una miscela di silicio amorfo e bisolfuro.

Infine noterò che non si può escludere l'ipotesi di Sabatier, che i sottosolfuri di silicio siano instabili a bassa temperatura. Occorrerà estendere le ricerche ed anche riprendere lo studio del bisolfuro per precisarne le proprietà ed i rapporti col monosolfuro.

Esprimo vivi ringraziamenti al prof. Carrara, nel cui laboratorio ho eseguito queste ricerche, e che mi fu largo di illuminati consigli.

Chimica. — *Azione della luce sull'aldeide benzoica in presenza di iodio* ⁽¹⁾. Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Brevemente accenno qui ai risultati avuti nello studio della parte oleosa semisolida, che rimane nel palloncino a distillazione frazionata dopo che è stato distillato il benzoato di benzile ⁽²⁾. Quest'olio gommoso giallo proveniente da uno dei tubi, di cui già si parlò in una Nota precedente, mostrava col tempo lieve tendenza a depositare cristallini; perciò lo si riprese dapprima con gasolina, che sciolse la parte più scorrevole, e il residuo, che conteneva ancora un po' di acido benzoico, fu lavato in soluzione eterea con carbonato sodico: l'etere lasciò una sostanza gommosa, che col lungo riposo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Vedi le Note precedenti: Rend. R. Accad. dei Lincei, 1910, I, 383; id., 1910, I, 562, di cui questa è un seguito.