

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

dirò subito che, il contatto prolungato delle due sostanze, determina nella chinina una modificazione, per la quale si può iniettarne al cane più che la dose letale, senza che esso muoia. In cinque cani di circa 5 kg. di peso, io ho iniettato fino a gr. 2 e 2 1/2 di chinina senza che morissero. In due di essi, alcuni giorni dopo l'iniezione si manifestò amaurosi, transitoria in uno, durevole nell'altro.

Tentai allora di riconoscere quale tra i componenti normali della sostanza nervosa esercitasse la propria azione sulla chinina e cominciai a sperimentare con la lecitina. Dal contatto di questa con l'alcaloide, ottenni lo stesso risultato che con la sostanza cerebrale e cioè potei iniettare fino a 3 gr. di chinina senza che i cani morissero. Un cane di appena 3 kg. ne sopportò gr. 2,5 ed altri due cani di meno che 5 chili, sopportarono due iniezioni, ognuna di 2 gr., ripetute a distanza di 4-5 giorni. Nei parecchi casi così trattati, non si determinò mai cecità.

Da queste esperienze risulta intanto l'affinità che esiste tra la chinina e la sostanza nervosa, ed esse dimostrano come la lecitina sia l'intermediaria del legame. Sulla natura di questo legame, io ancora nulla posso dire con certezza. Altre esperienze che sto facendo potranno stabilire se si tratti di azioni chimiche o di altra natura e diranno anche se la chinina così unita alla lecitina e da essa resa meno tossica, mantenga inalterate le proprietà farmacologiche, chè in questo caso utile potrebbe esserne l'applicazione all'uomo in alcune infezioni da protozoi.

Chimica. — *Gli arseniuri di stagno* ⁽¹⁾. Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Di composti dello stagno con l'arsenico se ne trovano indicati parecchi nella letteratura.

Descamps ⁽²⁾ riscaldando in un crogiolo, stagno con un eccesso di arsenico e proteggendo il miscuglio con acido borico ottenne un arseniuro a cui assegnò la formola Sn_2As_3 .

Spring ⁽³⁾ compresse insieme stagno ed arsenico sotto forti pressioni, e riuscì a farli combinare avendo così un arseniuro che indicò con la formola Sn_3As_4 .

Stead ⁽⁴⁾ da un miscuglio fuso di stagno ed arsenico, facendolo solidificare in parte, separò cristalli di un arseniuro, per il quale ritenne proba-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

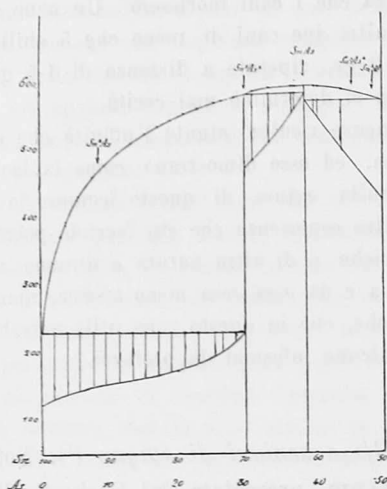
⁽²⁾ C. R. 86, 1065 (1878).

⁽³⁾ Berichte, 16, 324 (1883).

⁽⁴⁾ Jour. of the Soc. of the Chem. Ind. 16, 206 (1897).

bile la formola Sn_3As_2 in analogia col fosfuro di stagno di composizione simile da lui pure preparato.

Headden (1) infine, analizzando alcuni prodotti trovati in un antico forno, dove erano stati lavorati minerali di stagno, trovò fra l'altro un arseniuro di stagno — impuro di stagno — al quale, in base all'analisi, credette dover assegnare la formola Sn_6As . Stevanović (2) ha eseguito alcune misure cristallografiche sopra cristalli di presunto Sn_6As ; ma disgraziatamente questo autore nulla dice di aver fatto per assicurarsi che i cristalli da lui studiati sono effettivamente quelli di un composto definito Sn_6As .



A questi diversi arseniuri corrispondono le seguenti percentuali di stagno in essi contenute:

Sn_6As	Sn_3As_2	Sn_3As_4	Sn_2As_3
90,49	70,41	54,34	51,40

Le indicazioni sopra riportate circa gli arseniuri di stagno rimontano però tutte ad un'epoca in cui per decidere se in casi simili si avesse o no a che fare con composti si adoperavano come criteri, la forma cristallina, il peso specifico e la composizione chimica. Se si trovava che questa corrispondeva a rapporti semplici si concludeva senz'altro di avere a che fare con un composto. Oggi però questi criteri non sono più sufficienti e la questione si può decidere solo studiando il diagramma di fusione e facendo l'esame metallografico delle leghe.

(1) Chem. Central. 1908, 1, 602.

(2) Zeit. für Krystall. 40, 326 (1905).

Noi perciò ci siamo voluti servire di questi mezzi per risolvere la questione dei composti che lo stagno e l'arsenico formano tra loro. L'esposizione dettagliata delle ricerche da noi eseguite la faremo altrove; qui ci limitiamo semplicemente a riportare il diagramma di stato da noi stabilito per il sistema stagno-arsenico.

Il punto di fusione dello stagno non viene quasi affatto abbassato dall'aggiunta di arsenico, almeno praticamente, dati i mezzi di ricerca da noi adoperati. La curva di equilibrio sale in maniera continua dal punto di fusione dello stagno, prima rapidamente e poi più lentamente, fino a circa il 71-70 % di stagno; qui cambia direzione e si svolge quasi pianeggiante per tornar quindi lentamente ad abbassarsi.

Oltre questa curva di fusione sono disegnate nel diagramma tre orizzontali eutettiche, la prima a 22°, la seconda a 575° e la terza a 565°. Queste tre orizzontali dimostrano la presenza nel nostro sistema di due composti.

La composizione del primo si stabilisce facilmente: essa corrisponde a quei valori di percentuale a cui si annulla l'eutettico a 228° ed a cui corrisponde il limite dell'ascesa continua della curva di fusione, cioè all'incirca il 70 % di stagno, il che porta alla formola Sn_3As_2 per questo arseniuro per il quale si calcola 70,41 % di Sn.

Più difficile ci è stato lo stabilire la formola dell'altro composto per la forma pianeggiante che ha la sua curva di fusione. La sua composizione però risulta evidente dal diagramma: in corrispondenza di essa si annullano i due arresti a 575° da una parte ed a 565° dall'altra. Questo succede ad una concentrazione di circa il 61 % di stagno alla quale corrisponde l'arseniuro di formola SnAs che contiene il 61,34 % di stagno.

Il comportamento delle leghe di questo campo in cui esiste SnAs (dal 70 al 50 %) non è però dei più semplici a definirsi per i sopraraffreddamenti che si verificano in corrispondenza dell'inizio della solidificazione, e per la piccola differenza tra le diverse temperature critiche, in maniera che solo esperienze eseguite con gran cura ci hanno permesso di ben precisarle.

L'eutettico $\text{Sn}_3\text{As}_2 + \text{SnAs}$ praticamente coincide con la composizione di Sn_3As_2 , allo stesso modo che l'eutettico $\text{Sn}_3\text{As}_2 + \text{Sn}$ abbiamo visto che coincide con Sn, e questo è anche confermato, dalla struttura del solido di separazione secondaria che si trova nei miscugli tra il 70 ed il 61 % di Sn. Perciò a partire da Sn_3As_2 la curva di fusione per aggiunta di arsenico torna a salire, ma di poco, e poi si mantiene quasi piana: questo andamento evidentemente è dovuto al fatto che SnAs che qui si separa è fortemente dissociato nelle masse fuse (1).

(1) Vedi van t'Hoff, Vorlesungen, I, 62 (1901); Kremann, Ahrens Sammlung, 14, 234.

Le leghe tra il 70,41 % ed il 61,34 % di Sn incominciano a solidificare (spesso con sopraraffreddamenti anche notevoli che non sempre si eliminano agitando) a temperature oscillanti di poco intorno a 585°, continuano a cristallizzare in un intervallo di circa 10° e completano la solidificazione a 575°, dove la caduta della temperatura subisce un arresto. Le leghe invece che contengono meno del 61,34 % di stagno incominciano pure esse a solidificare intorno ai 585°, ma, a differenza di prima, la cristallizzazione continua ora a compiersi in un intervallo di circa 20° fino a 565° dove la temperatura si arresta fino a completa solidificazione.

Lo studio micrografico di queste leghe da noi pure eseguito conferma l'esistenza nel nostro sistema dei soli due composti Sn_3As_2 ed AsSn i quali vengono così ad essere i due soli arseniuri di cui è accertata l'esistenza. Gli arseniuri Sn_6As_3 ed Sn_2As_3 di cui parlano precedenti autori non compaiono nel nostro diagramma. Quanto ad Sn_6As la questione della sua esistenza può risolversi esaminando al microscopio la struttura dei cristalli studiati da Stevanović, e che sono conservati nella collezione mineralogica di Monaco ⁽¹⁾; però, siccome essi sono stati trovati in un antico forno dove si lavoravano minerali di stagno, non potrebbero essersi formati altro che per fusione di stagno con arsenico, e perciò noi possiamo asserire con ogni probabilità che o i cristalli esaminati da Headden non corrispondono ad un composto definito, o, se così non è, la composizione non ne può essere quella ad essi assegnata da questo autore. Similmente gli altri due arseniuri che, a detta degli autori che li hanno descritti si formerebbero o comprimendo ⁽²⁾ (Sn_3As_4) o fondendo assieme (Sn_2As_3) stagno ed arsenico si possono senza altro cancellare dalla letteratura chimica.

Perciò gli arseniuri di stagno, di cui queste nostre ricerche hanno svelato l'esistenza e stabilita la composizione, sono Sn_3As_2 ed AsSn .

⁽¹⁾ Stevanović, loc. cit.

⁽²⁾ Sulle formazioni di leghe per mezzo di forti pressioni, vedi Masing, Zeit. Anorg. Ch. 62 265 (1909); Tamann, Zeit. Elektro, 15, 447 (1909).