

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Invece riducendo con lo stesso metodo isonitrosometiletilchetone in presenza di acetilacetone ho ottenuto con buonissimo rendimento il 2-4-5-trimetil-5-acetilpirrolo fondente a 209-210°. Questo derivato non essendo identico a quello che io ho ottenuto nella scomposizione pirogenica, quest'ultimo dovrà certamente avere la costituzione che gli ho assegnata.

Il 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo per trattamento con idrato di idrazina mi ha fornita la chetazina corrispondente, prodotto difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi, ma cristallizzabile dal nitrobenzolo. Fonde al disopra di 280°.

Sono già in corso i lavori per ottenere da questa il fillopirrolo. La descrizione più particolareggiata di questi prodotti e delle loro trasformazioni formeranno oggetto di una prossima comunicazione.

Con animo grato porgo i miei ringraziamenti al laureando sig. Cesare Bertoni che mi è stato di valido aiuto nella esecuzione di questo lavoro.

Chimica. — *Sugli ossisolfuri d'antimonio*<sup>(1)</sup>. Nota di E. QUERCIGH, presentata dal Corresp. A. PIUTTI.

Fra le sostanze che fin'ora furono ritenute e descritte quali composti ternarii chimicamente definiti fra lo zolfo, l'antimonio e l'ossigeno, ve ne sono alcune che si possono considerare come derivate dal trisolfuro d'antimonio per sostituzione di uno o più atomi di zolfo con altrettanti di ossigeno; altri ossisolfuri come  $SbO_2S$  e  $Sb_2OS$  oppure  $Sb_2O_5S$ , che secondo Faktor<sup>(2)</sup> si potrebbero preparare per via umida, contengono meno antimonio.

Alla prima categoria appartiene il composto  $Sb_4OS_5$  descritto da Otto Schumann<sup>(3)</sup> ed ottenuto da lui facendo agire l'idrogeno solforato sul pentossido d'antimonio prima a freddo e poi a caldo finchè lo sviluppo d'acqua e la separazione di zolfo non si arrestava e fondendo, infine, il prodotto ottenuto; l'analisi di questo portò a stabilirne la formola su riportata.

Un altro ossisolfuro  $Sb_2OS_2$  di questo stesso tipo fu pure ottenuto operando in modo analogo al precedente col triossido d'antimonio dallo Schumann e molto tempo prima da Regnault<sup>(4)</sup> per arroventamento del trisolfuro in corrente di vapor d'acqua, e poi da R. Schneider<sup>(5)</sup> per azione dell'ossido di zinco e dell'acqua sul solfoioduro  $Sb_4I_4S_4$ .

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Pharm. Post 33 (1900) 233.

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann. 187 (1877) 312.

<sup>(4)</sup> Ann. Chim. Phys. 62 (1863) 383.

<sup>(5)</sup> Pogg. Ann. 110 (1860) 151.

Siccome il composto  $Sb_2OS_2$  si trova in natura come confermando le ricerche di H. Rose dimostrò H. Baubigny <sup>(1)</sup> analiticamente, e costituisce la Kermesite, minerale perfettamente caratterizzato che si presenta in cristalli monoclini con simmetria pseudorombica <sup>(2)</sup>, se si mette in relazione la proprietà che essa ha di cambiare notevolmente colla fusione tanto di aspetto che di peso specifico colle conclusioni dello Schumann, vien fatto di supporre che l'ossisolfuro  $Sb_2OS_2$  possa esistere in una seconda forma non rinvenuta finora dai mineralogisti.

Se si considera d'altra parte che H. Rose <sup>(3)</sup> fondendo in varie proporzioni il triossido col trisolfuro d'antimonio stabili che i prodotti ottenuti erano costituiti da miscele isomorfe dei vari ossisolfuri, si vede quanto poco precise sieno le cognizioni che si possiedono a questo riguardo e risulta evidentemente di un certo interesse l'appurare quali relazioni di affinità esistano tra l'antimonio, lo zolfo e l'ossigeno tanto più che le conclusioni tanto di Rose che dello Schumann, per i mezzi di cui disposero e le esperienze da cui le dedussero, non sono affatto persuasive.

Prima di tutto era necessario stabilire se i composti dello Schumann esistono realmente nelle masse fuse da lui ottenute e quali limiti avessero le soluzioni solide ammesse da Rose, ed a tale scopo il metodo di ricerca più adatto sembra essere l'analisi termica. Intrapresi perciò lo studio del sistema binario  $Sb_2O_3 + Sb_2S_3$  servendomi di un galvanometro di Siemens & Halske e di un termoelemento platino-platinorodio di mm. 0.2 di diametro.

Le miscele venivano fuse colle solite precauzioni in tubi di vetro di Jena difficilmente fusibili e le osservazioni delle temperature si fecero di 10 in 10 secondi.

Il triossido d'antimonio impiegato proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino ed aveva la densità di 5.325 a 15° e cristallizzava a 656°. Il trisolfuro fu preparato in laboratorio; la sua densità a 15° era 4.632 ed il suo punto di solidificazione era a 548°.

Le quantità dei costituenti furono regolate in modo da avere circa  $cm.^3$  2 di sostanza per ogni determinazione.

Queste miscele fondono facilmente sotto i 660°, ma la loro cristallizzazione avviene frequentemente con forti soprafusioni che raggiungono perfino i 30°. La semina di cristallini della sostanza soprafusa serve alle volte, ma non sempre, ad avviare le soprafusioni. Ad ogni modo ripetendo numerose volte l'esperienza, si arriva a stabilire per ogni concentrazione con approssimazione sufficiente il punto normale di cristallizzazione iniziale; gli altri punti critici non presentano anomalie.

<sup>(1)</sup> Compt. rend. 119, 737 (1894).

<sup>(2)</sup> Pjatznitzky Zeitschr. f. Krist. 20, 442.

<sup>(3)</sup> Pogg. Ann. 89 (1853) 316.

La velocità di raffreddamento ha una grande influenza sul ritardo della cristallizzazione, e per un raffreddamento rapidissimo essa è addirittura impedita, dimodochè le miscele si solidificano in masse vetrose. Questo accade di preferenza per forti concentrazioni di  $Sb_2O_3$ .

L'aspetto delle masse fuse è metallico per concentrazioni elevate di trisolfuro, il loro colore è grigio ferro, per quelle invece ad alta concentrazione di triossido si ha color giallo rossastro speciale; tutte sono molto fragili.

Dalle curve di raffreddamento delle varie miscele si può compilare la seguente tabella di valori medi per le temperature critiche:

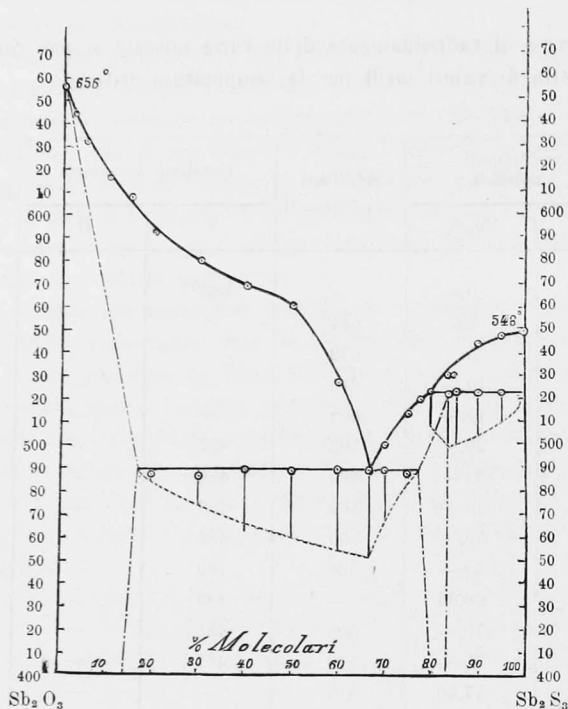
N.	Concentrazioni in % molecolari		Equilibri monovarianti	Equilibri invarianti		Durata degli equilibri invarianti
	$Sb_2O_3$	$Sb_2S_3$		I	II	
1	100.—	0.—	—	656°	—	—
2	97.5	2.5	644°	—	—	—
3	95.—	5.—	632	—	—	—
4	90.—	10.—	616	—	—	—
5	85.—	15.—	608	—	—	—
6	80.—	20.—	592	487	—	30
7	70.—	30.—	580	486	—	70
8	60.—	40.—	569	489	—	140
9	50.—	50.—	560	488	—	150
10	40.—	60.—	526	489	—	170
11	33.33	66.66	—	489	—	190
12	30.—	70.—	500	488	—	120
13	25.—	75.—	513	487	—	30
14	22.50	77.50	519	—	—	—
15	20.—	80.—	—	—	522°	70
16	16.66	83.33	530	—	521	110
17	15.—	85.—	530	—	522	110
18	10.—	90.—	544	—	522	90
19	5.—	95.—	547	—	522	60
20	0.—	100.—	—	548	—	—

In questa tabella le singole durate degli equilibri invarianti sono espresse in secondi e riferite col calcolo a masse di 10 grammi.

Coi dati riportati si costruisce il diagramma temperature-concentrazioni rappresentato della fig. 1, il quale esprime quindi lo stato di equilibrio nel sistema  $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$  alle varie temperature.

Da esso si vede che le miscele di trisolfuro e di triossido d'antimonio si possono dividere per riguardo al modo di cristallizzare, in vari gruppi:

I. Miscele aventi concentrazioni comprese tra 100 e 85 % molecolari circa di  $Sb_2O_3$ . Esse presentano un rallentamento della velocità di raffreddamento in corrispondenza all'inizio della cristallizzazione ed alcun arresto di temperatura. Coll'aumentare della concentrazione del trisolfuro la temperatura di cristallizzazione iniziale si abbassa costantemente ed in modo notevole.



II. Miscele di concentrazioni comprese tra l'85 ed il 23 % circa di  $Sb_2O_3$ . Presentano prima un rallentamento iniziale, il quale ha luogo a temperature variabili (e sempre più basse coll'aumentare della concentrazione di  $Sb_2S_3$  fino al 66 % circa, quindi sempre più elevate), poi un arresto alla temperatura costante di 489°. Per la miscela al 33.33 % di  $Sb_2O_3$  il punto d'arresto a tale temperatura coincide col rallentamento iniziale, cioè in tale intorno il sistema passa direttamente da bivalente ad invariante. Le durate degli arresti sono espresse come al solito dalle lunghezze di segmenti che dimostrano evidentemente come la concentrazione eutectica sia quella del 33.33 % circa di  $Sb_2O_3$ .

III. Miscele comprese fra il 23 ed il 20 % di  $Sb_2O_3$ . Possiedono solo un rallentamento al principio della cristallizzazione.



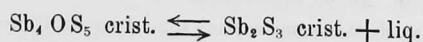
IV. Miscele comprese fra l'80 ed il 100 % di  $Sb_2S_3$ . Esse presentano oltre al rallentamento in corrispondenza all'inizio della cristallizzazione, un arresto alla temperatura costante di  $522^\circ$ .

Tutte queste miscele subiscono la sopraffusione e solo, in via eccezionale, colla semina di cristallini di  $Sb_2S_3$  si arriva ad osservare i punti superiori, altrimenti si manifesta solo l'arresto a  $522^\circ$ .

Dall'insieme dei fenomeni osservati si conclude:

1°. Il triossido ed il trisolfuro d'antimonio sono miscibili allo stato fuso in tutti i rapporti.

2°. Essi formano un composto corrispondente alla formola  $Sb_4OS_5$  (cioè  $5Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$ ) il quale non fonde inalterato, ma si scompone a  $522^\circ$  in cristalli di  $Sb_2S_3$  e fase liquida secondo l'equazione reversibile:



3°. Esistono cristalli misti in rapporti limitati fra  $Sb_2O_3$  ed  $Sb_4OS_5$  le cui concentrazioni sono comprese negli intervalli  $0 - 18\%$   $Sb_2S_3$  e  $16.66 - 23\%$   $Sb_2O_3$ .

4°. L'eutectico fra  $Sb_2O_3$  ed  $Sb_4OS_5$  ha la concentrazione della Kermesite, il che dimostra come questo composto non possa ottenersi per fusione dei componenti. Ciò è anche confermato dal fatto che in natura la Kermesite fu trovata sempre in giacimenti di carattere perfettamente sedimentario.

5°. Dei due ossisolfuri dello Schumann soltanto il  $Sb_4OS_5$  si forma realmente nella cristallizzazione della massa fusa.

6°. La formazione di soluzioni solide nel sistema  $Sb_2O_3 + Sb_2S_3$  è, contrariamente all'opinione di H. Rose, molto limitata.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti.* Nota III di C. SANDONNINI e P. C. AUREGGI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.