

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

Mineralogia. — *Sulla identità della sinchisite con la parisite*. Nota del dott. E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Il sistema  $Sb_2S_3$ - $SnS$*  (<sup>1</sup>). Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Sono stati preparati numerosi solfoantimoniti (<sup>2</sup>), e parecchi ne esistono anche in natura (<sup>3</sup>).

Alcuni solfoantimoniti di Cu, Ag e Pb sono stati preparati da Sommerlad (<sup>4</sup>) scaldando il trisolfuro di antimonio con i cloruri dei rispettivi metalli, o fondendo assieme i due solfuri; ma, al solito, le uniche caratteristiche di cui questo autore si è servito per stabilire la natura di individui chimici definiti dei suoi prodotti sono l'analisi chimica e il peso specifico. Per definire perciò la composizione dei solfosali che possono originarsi dalle miscele fuse delle rispettive coppie di solfuri abbiamo voluto studiarne i diagrammi di fusione.

Riferiamo in questa Nota le esperienze sulla coppia  $Sb_2S_3$ - $SnS$ . Abbiamo in corso ricerche sopra altre coppie sulle quali riferiremo prossimamente (<sup>5</sup>).

I solfuri adoperati provenivano dalla casa Kahlbaum, ed erano stati ottenuti per precipitazione.

Il solfuro di antimonio conteneva 71,29% di Sb — per  $Sb_2S_3$  si calcola 71,40 — e fondeva a 545°. Pélabon assegna ad  $Sb_2S_3$  il punto di fusione 555° (<sup>6</sup>); Guinchant e Chrétien lo trovano invece a 540° (<sup>7</sup>).

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(<sup>2</sup>) Pouget, Ann. Chim. Phys [7], 18, 508 (1899).

(<sup>3</sup>) Groth, Chemische Krystallographie. Zweiter Teil, 760 (1908).

(<sup>4</sup>) Zeitschr. Anorg. Ch. 15, 173 (1897); ibid. 18, 420 (1898).

(<sup>5</sup>) Assieme alle ricerche che qui esponiamo avevamo portato a termine anche lo studio del sistema  $Sb_2S_3$ - $Ag_2S$ . Però sul primo fascicolo di aprile del Chem. Centralbl. (pag. 1088) sono comparsi i riassunti di due lavori di Jaeger e Jaeger e van Kloester sui solfoantimoniti di Ag e Pb pubblicati nei Rendiconti dell'Accademia delle scienze di Amsterdam. Non crediamo più opportuno perciò di far noto anche il nostro diagramma del sistema  $Sb_2S_3$ - $Ag_2S$ , tanto più che i nostri risultati concordano con quelli dell'autore olandese, e questi alla lor volta sono una conferma di quelli che aveva già ottenuti Pélabon, nel senso che dalle masse fuse si formano due composti stabili:  $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ ,  $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ .

(<sup>6</sup>) C. R. 136, 1450 (1903).

(<sup>7</sup>) C. R. 138, 1269 (1904).

Il solfuro di stagno conteneva 71,99 % di Sn, mentre per SnS si calcola 78,77. Per eliminare l'eccesso di zolfo lo abbiamo fuso e mantenuto 10-15' a una temperatura di 900-950° in corrente di azoto. Si è così avuto un solfuro con 77,75 % di Sn e che fondeva a 850°. Biltz <sup>(1)</sup> che ha studiato il sistema Sn-S trova — d'accordo con Pélabon <sup>(2)</sup> — 880° come punto di fusione di SnS. Questo valore di 880° vale però per una composizione del solfuro esattamente corrispondente alla formola SnS; esso si abbassa notevolmente per la presenza di un eccesso anche piccolo di metallo o di zolfo: cioè SnS rappresenta un massimo sulla curva di fusione del sistema stagno-zolfo, analogamente ad altri solfuri, come Cu<sub>2</sub>S <sup>(3)</sup>, e a differenza di altri, come PbS, Ag<sub>2</sub>S ed FeS <sup>(4)</sup>, per i quali ultimi le esperienze non solo hanno dimostrato l'assenza di un massimo, ma non hanno dato neppure alcun appoggio sicuro a ritenere che nelle vicinanze di essi le relative curve di fusione presentino un gomito o un massimo coperto. Il nostro solfuro conteneva circa l'1 % di S in più rispetto a SnS, e a questo perciò è dovuto il punto di fusione più basso di 880°.

I solfuri, in genere, perdono facilmente zolfo quando vengono fusi, e perciò non è sempre possibile ottenere senz'altro leghe corrispondenti esattamente alle formole dei composti, e mantenerle tali dopo fusione. Per questo noi dovevamo, più che altro, aver cura di sperimentare in modo che il rapporto fra lo zolfo e i due metalli Sb ed Sn si mantenesse nelle nostre misure quello che corrisponde alla composizione dei termini finali della serie di miscugli che abbiamo studiati. Infatti, nel caso di miscele di solfuri, più che con sistemi binari veri si ha a che fare con sezioni del diagramma nello spazio dei sistemi ternari due metalli e zolfo, passanti esse sezioni per punti dei sistemi binari limiti metallo-zolfo corrispondenti alle concentrazioni delle leghe che restano dopo fusione; e perciò solo se lo zolfo è presente esattamente nel rapporto che corrisponde ai termini limiti è giustificata la rappresentazione dei risultati nel piano, perchè altrimenti c'è bisogno della rappresentazione nello spazio.

Le esperienze sono state fatte col dispositivo più volte descritto. Tranne in tre esperienze, che più sotto indicheremo, sono stati adoperati sempre 30 gr. di miscuglio. La fusione e il raffreddamento venivano fatti compiere in atmosfera di azoto.

La composizione delle masse fuse è stata stabilita per via analitica, tanto più che la fragilità del materiale ci ha permesso di triturare finemente i campioni, e di avere così dei saggi che rappresentavano bene la composi-

<sup>(1)</sup> Zeitschr. Anorg. Ch. 59, 284 (1908); ibid. 64, 229 (1909).

<sup>(2)</sup> C. R. 142, 1147 (1906).

<sup>(3)</sup> Friedrich, Metall., 5, 23, 50 (1908).

<sup>(4)</sup> Id. ibid.

zione media dei miscugli studiati, anche se nei diversi punti di essi la composizione fosse stata diversa per liquazione.

La separazione di antimonio da stagno è stata fatta col metodo di Henz (1): l'antimonio fu dosato come  $Sb_2S_3$  e lo stagno fu calcolato per differenza. Le composizioni così stabilite analiticamente differiscono solo di poco, al massimo  $1-1\frac{1}{2}\%$ , da quelle che si calcolano dalle quantità di  $Sb_2S_3$  e di SnS fuse assieme.

I risultati delle esperienze sono riprodotti nella tabella.

N° d'ordine	Composizione in % in peso		Temperature del 1° gonito	Temperature di arresto		Tempi di arresto	
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sn S		I	II	I	II
1	100,00	0	545°	—	—	—	—
2	95,00	5,00	528	—	460°	—	120"
3	89,20	10,80	500	—	466	—	150
4	85,00	15,00	485	—	460	—	225
5	81,80	18,20	—	—	470	—	300
6	75,00	25,00	485	—	460	90"	105
7	71,40	28,60	490	480°	460	—	—
8	70,43	29,57	500	480	460	105	75
9	69,15	30,85	518	485	465	—	—
10	65,24	34,76	545	485	465	—	—
11	62,69	37,31	568	481	458	75	60
12	60,10	39,90	590	480	460	60	60
13	56,60	43,40	612	480	450	60	30
14	48,60	51,40	650	474	460	75	45
15	45,20	54,80	674	470	455	60	45
16	39,56	60,44	694	480	462	45	45
17	33,15	66,85	725	474	458	60	30
18	27,20	72,80	760	466	—	45	—
19	19,62	80,38	790	470	—	30	—
20	16,66	83,34	800	470	—	—	—
21	10,64	89,36	830	—	—	—	—
22	—	100,00	850	—	—	—	—

Dei miscugli 2, 4, 6 si è determinata la curva di raffreddamento per controllo del diagramma quale risultava da tutto il resto delle esperienze, e siccome le temperature critiche trovate per essi si adattavano bene al decorso della curva di fusione calcolandone la composizione dalle quantità di solfuri fuse assieme, non ne abbiamo fatta l'analisi. Del resto, come si

(1) Zeitschr. Anorg. Ch. 37, 56 (1903).

è detto, in tutte le altre esperienze la composizione trovata analiticamente e riportata nella tabella non differiva mai più dell'1-1½% da quella calcolata.

I miscugli contenenti da 0 a 20-22% di SnS iniziano la solidificazione con sopraraffreddamento, ed hanno una temperatura iniziale e una finale di solidificazione. I miscugli con più del 25% di SnS iniziano invece la solidificazione senza sopraraffreddamento, e presentano due arresti nella caduta della temperatura, uno a circa 480° e uno a circa 460°; l'arresto a 480° si trova fino a una concentrazione di circa il 15% di  $Sb_2S_3$ , mentre l'altro a 460° sparisce già a circa il 30% di  $Sb_2S_3$ .

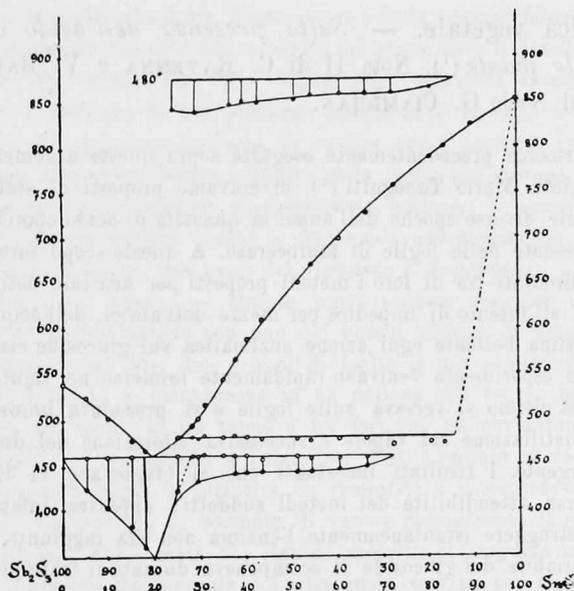
Ora i solfuri, anche se puri, solidificano in genere in un lungo intervallo di temperatura, cosa che può dipendere dal non essere essi, a differenza dei metalli, buoni conduttori del calore, in maniera che durante la solidificazione arriva al termometro meno calore di quello che questo cede all'esterno. È stato anche fatto osservare che possono influire nello stesso senso i centri di cristallizzazione, se pochi, la velocità di cristallizzazione, se piccola, e in ultimo anche i pori che si formano nelle masse fuse dei solfuri, i quali pori possono impedire un intimo contatto col termoelemento. Tutto questo potrebbe perciò indurre a ritenere che i due arresti a 480° e a 460° non siano dovuti in sostanza che ad una stessa reazione, cioè alla separazione di un eutettico  $Sb_2S_3 + SnS$ , come ha fatto Friedrich per il sistema FeS-ZnS<sup>(1)</sup>. Noi però riteniamo che così non sia nel nostro caso, e che i due arresti corrispondano invece a due reazioni diverse che si compiono nella massa solidificantesi, e questo per due ragioni: perchè essi sono sempre nettamente distinti, e perchè il tratto di curva corrispondente alla solidificazione dell'eutettico è continuo in tutti i miscugli da 0 a 25% di SnS, e non sarebbe ragionevole ammettere che, mentre da 0 a 25% di SnS la solidificazione dell'eutettico si compie in modo continuo, dal 25 in su essa abbia luogo in due stadii.

Con i dati della tabella si è costruito il diagramma riprodotto nella figura.

Per quel che si è detto sopra, il tratto orizzontale a 480° corrisponde alla reazione di formazione di un composto fra cristalli di SnS separatisi per primi, e il liquido che a quella temperatura è a contatto con essi. La composizione del composto non è però facile a stabilirsi, perchè il nuovo solido che si forma avvolge i cristalli di SnS e li sottrae alla reazione col liquido, il quale, invece di reagire a 480° fin che dovrebbe, continua a solidificare mentre la temperatura si abbassa a 460° dove cristallizza l'eutettico. Questo si deduce dai tempi di arresto a 480° e 460°: a 480° il tempo di arresto è massimo fra il 25 e il 35% di SnS, mentre, come è

<sup>(1)</sup> Metall. 5, 114 (1908).

indicato nella figura, l'arresto eutettico sparisce solo verso il 70 %. Fra il 25 e il 35 % di SnS non c'è però modo di stabilire con precisione quale è la concentrazione a cui corrisponde il tempo massimo di arresto a 480°, non potendosi ricorrere all'artificio di mantenere a lungo i miscugli verso il 480° per dar tempo alla reazione di compiersi, perchè le esperienze con sostanze come i solfuri debbono essere fatte con una certa rapidità per la perdita di zolfo che essi subiscono se esposti a lungo a temperature alte.



Noi abbiamo voluto anche fare tre esperienze con miscugli di 50 gr. l'uno — e perciò i tempi di arresto non ne sono riportati nella tabella — e rispettivamente con 28.60, 30.85, 34.76 % di SnS, nella speranza di avere effetti termici più notevoli che ci permettessero di trarre conclusioni con maggiore sicurezza; ma la durata dell'arresto a 480° fu quasi la stessa per tutte e tre le composizioni.

Pur non permettendoci così i risultati delle esperienze di stabilire esattamente la formola del composto, noi crediamo però molto probabile per esso la formola  $Sb_2S_3 \cdot SnS = Sn(SbS_2)_2$  la quale richiede 30,97 % di SnS. Questo metasolfoantimonito di stagno verrebbe così a porsi a lato ai vari altri metasolfoantimoniti che si trovano in natura, e ai quali abbiamo accennato in principio.

Dalla parte di  $Sb_2S_3$  cristalli misti non esistono, o esistono solo in concentrazione molto piccola in  $SnS$ , perchè il miscuglio 2 col 95 % di  $Sb_2S_3$  presenta ancora un arresto notevole della temperatura a  $460^\circ$ . Dalla parte dell'  $SnS$  invece si separano cristalli misti che contengono fino a circa il 15 % di  $Sb_2S_3$ .

Abbiamo esaminato anche al microscopio la struttura dei masselli fusi senza però poterne ricavare elementi più conclusivi dei dati termini per la formola del composto.

**Chimica vegetale.** — *Sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante* (1). Nota II di C. RAVENNA e V. BABINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella ricerca precedentemente eseguite sopra questo argomento da uno di noi col dott. Mario Tonegutti (2), ci eravamo proposti di stabilire come variasse, nelle diverse epoche dell'anno, la quantità di acido cianidrico libero supposto presente nelle foglie di lauroceraso. A questo scopo furono presi in esame e raffrontati fra di loro i metodi proposti per una tale determinazione diretti tutti all'intento di impedire per mezzo dell'alcool, dell'acqua o di una soluzione salina bollente ogni azione enzimatica sul glucoside cianogenetico. Le foglie in esperimento venivano rapidamente immerse nel liquido bollente, oppure quest'ultimo si versava sulle foglie e si procedeva immediatamente dopo alla distillazione col vapore e successiva titolazione del distillato con nitrato d'argento. I risultati incostanti che si ottenevano, ci dimostrarono però la scarsa attendibilità dei metodi suddetti; appariva infatti che l'intento di distruggere istantaneamente l'enzima non era raggiunto, poichè una quantità variabile del glucoside si scomponeva durante il trattamento, anche operando colle maggiori cautele. Per questo motivo ideammo un nuovo metodo di ricerca secondo il quale le foglie, in quantità non inferiore ai 25-30 grammi, venivano immerse per un minuto, una alla volta, in una capsula contenente soluzione diluitissima di potassa caustica bollente, in modo che all'atto dell'immersione, l'ebollizione non si dovesse arrestare. Il liquido alcalino si acidificava, dopo raffreddamento, con acido tartarico e si procedeva quindi alla distillazione in corrente di vapore. Nei distillati così ottenuti, la prova del bleu di Prussia fu sempre negativa, il che dimostrò che nelle foglie di lauroceraso, contrariamente a quanto si supponeva, l'acido cianidrico è contenuto soltanto allo stato di glucoside o tutt'al più che, libero, vi si trova in quantità così piccole da non poter essere svelate dalla reazione sensibilissima del bleu di Prussia.

Il risultato ottenuto ci indusse a provare il nuovo metodo sopra qualche altra pianta. Nella presente Nota descriviamo le esperienze eseguite. Le

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

(2) C. Ravenna e M. Tonegutti, questi Rendiconti, XIX, 2, 19 (1910).