

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

crystallizzano piccoli aghi rossi di bromonitroossiazobenzolo, che fondono a 176°.

Gr. 0,1603 di sostanza dettero cc. 17.5 a 13° e 769 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.19	13.05

5. *Sintesi del bromonitroossiazobenzolo dalla bromonitroanilina.* — Sciolti a caldo in acido acetico gr. 2.16 di (2)nitro-(4)bromoanilina (ottenuta per azione del bromo sull'ortonitroanilina), vengono trattati con acido cloridrico fumante. Raffreddo la soluzione, tenendola in ghiaccio ed aggiungo, goccia a goccia, una soluzione concentratissima di gr. 0,7 di nitrito sodico, tenendo ancora a 0° per un quarto d'ora. Versato il liquido in una soluzione di 1 gr. di fenolo in acido acetico ed acqua, tenuta anch'essa a 0°, aggiungo dopo dieci minuti acetato sodico in eccesso. Dopo qualche tempo venne raccolto il derivato che, lavato con molta acqua, cristallizzai da benzolo. Piccoli cristalli rossi che fondono a 176°.

Gr. 0,1558 di sostanza dettero cc. 17.3 di N a 13° e 755 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_8N_3O_3Br$.
N	13.17	13.05

Il composto, mescolato con quello ottenuto per azione dell'acido solforico sul bromonitroazossibenzolo, fonde ancora alla stessa temperatura: i due prodotti sono quindi identici.

Chimica. — *I solfoantimoniti ramosi* ⁽¹⁾. Nota di N. PARAVANO e P. DE CESARIS, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro comunicato precedentemente a questa Accademia ⁽²⁾ abbiamo descritto il diagramma di fusione del sistema $Sb_2S_3 - SnS$, ed abbiamo accennato alle ricerche da noi eseguite sul sistema $Sb_2S_3 - Ag_2S$ le quali, come quelle recentemente rese note da Jaeger, confermano i risultati già ottenuti da Pélabon.

Descriviamo in questa Nota il diagramma di stato del sistema $Sb_2S_3 - Cu_2S$.

In natura esistono la calcostibite, $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ e lo stilotipo il cui costituente principale è l'ortosolfoantimonito ramoso $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ ⁽³⁾. Ram-

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

⁽²⁾ Questi Rend. V [5] 21 1° sem. 585.

⁽³⁾ Groth-Chemi. Kryst.-Zweiter Teil, pag. 760 (1908).

melsberg (1) ha preparato due composti $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ e $6\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, e Sommerland (2) ne ha ottenuti tre: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Pélabon (3) ha studiato il comportamento termico di alcune miscele di Cu_2S e Sb_2S_3 . Egli ha trovato che il punto di fusione di Sb_2S_3 viene abbassato dall'aggiunta di Cu_2S , finchè un miscuglio con l'11 % di Cu_2S solidifica eutetticamente a 498° .

Sui miscugli con quantità maggiori di Cu_2S Pélabon non dice altro che essi presentano facilmente fenomeni di soprafusione nel solidificare, e che il miscuglio di composizione $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{Cu}_2\text{S}$ ha una sola temperatura di solidificazione a 570° .

Per le esperienze abbiamo adoperato prodotti puri di Kahlbaum. Il solfuro ramoso conteneva un po' più di zolfo di quel che corrisponde alla formula Cu_2S : questo zolfo in eccesso lo abbiamo eliminato fondendo il solfuro e mantenendolo fuso per una mezz'ora in corrente di azoto.

Il solfuro di antimonio conteneva 71.29% di Sb e fondeva a 545° . Il solfuro ramoso dopo fusione conteneva 79.3 di Cu e fondeva a 1115° . Friedrich (4), che ha determinato le temperature di fusione dei miscugli di Cu e S nelle vicinanze immediate di Cu_2S , ha trovato per un solfuro con 79,3 di Cu 1122° come punto di fusione.

Le esperienze sono state fatte in atmosfera di azoto.

La composizione dei miscugli da 100 a 50% di Cu_2S è stata stabilita con l'analisi. Dei miscugli con meno del 50% di Cu_2S , i quali fondono a temperature relativamente basse, si è fatta l'analisi solo di alcuni, perchè si è trovato che le composizioni stabilite analiticamente per essi non differiscono mai più di 0,4-0,5% da quelle che si calcolano dalle quantità dei solfuri fuse assieme.

La separazione dell'antimonio dal rame è stata fatta secondo Plato (5) attaccando il miscuglio dei solfuri con H_2SO_4 conc. e distillando l'antimonio in corrente di acido cloridico e anidride carbonica. Il rame è stato dosato elettroliticamente, e l'antimonio è stato stabilito per differenza.

Questo metodo di separazione dell'antimonio per distillazione è comodo e dà buoni risultati, come abbiamo potuto stabilire con esperienze di controllo; solo la distillazione deve durare più a lungo di quel che dice l'autore.

I dati analitici riportati sono la media di almeno due analisi concordanti.

(1) Pogg. Ann. 52 226.

(2) Zeit. Anorg. Ch. 18 429 (1898).

(3) C. R. 140 1389 (1905).

(4) Metall. 5 50 (1908).

(5) Zeit. Anorg. Ch. 68 26 (1910).

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze.

N° d'ordine	Composizione in % in peso di Cu_2S		Temperature iniziali di solidificazione	Temperature eutettiche			Tempi di arresto eutettico in secondi		
	Stabilità analiticamente	Calcolata		I	II	III	I	II	III
1	Cu_2S		1115°						
2	89,06	—	989	558°	—	—	60''	—	—
3	83,52	—	923	572	—	—	120	—	—
4	74,98	—	810	580	—	—	180	—	—
5	66,42	—	714	590	—	—	255	—	—
6	—	60,00	—	610	—	—	285	—	—
7	58,62	—	610	—	—	—	300	—	—
8	57,76	—	610	—	—	—	—	—	—
9	56,34	—	610	—	—	—	—	—	—
10	55,71	—	610	—	—	—	—	—	—
11	54,60	—	610	—	535°	—	—	50''	—
12	52,63	—	602	—	535	—	—	60	—
13	50,27	—	592	—	532	—	—	60	—
14	47,06	—	580	—	532	—	—	105	—
15	41,90	—	564	—	530	—	—	180	—
16	—	36,66	552	—	540	—	—	390	—
17	—	33,33	548	—	542	—	—	420	—
18	32,10	—	542	—	542	—	—	450	—
19	—	28,00	540	—	—	450°	—	—	45''
20	—	25,00	540	—	—	460	—	—	90
21	—	21,00	532	—	—	468	—	—	120
22	—	16,66	515	—	—	478	—	—	180
23	—	11,00	—	—	—	490	—	—	255
24	—	8,33	500	—	—	490	—	—	225
25	—	3,33	528	—	—	474	—	—	75
26	Sb_2S_3		545						

Notevoli difficoltà ha presentato lo studio del comportamento dei miscugli tra il 60 e il 50 % di Cu_2S . Se questi miscugli si lasciano raffreddare indisturbati, essi presentano forti sopraraffreddamenti, quali li aveva già notati Pélabon. Se però si agita la massa solidificantesi, e si ha cura di seminare cristallini di un miscuglio della stessa composizione, si può evitare ogni sopraraffreddamento, e i risultati delle esperienze si possono allora utilizzare senz'altro per la costruzione del diagramma di fusione.

Con i risultati della tabella è stato costruito il diagramma di stato riprodotto nella fig. 1.

Come si vede, dalle masse fuse si originano due composti: uno è metasolfantimonito ramoso $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{CuSbS}_2$ con 32,11% di Cu_2S , e l'altro è ortosolfantimonito ramoso $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ con 58,66% di Cu_2S , l'uno corrispondente alla calcostibite e l'altro al costituente principale dello stilotipo.

La composizione del primo composto risulta senz'altro chiara dal diagramma. Difficile invece è stato lo stabilire la composizione dell'altro: questo è notevolmente dissociato nelle masse fuse; perciò la sua curva di fusione

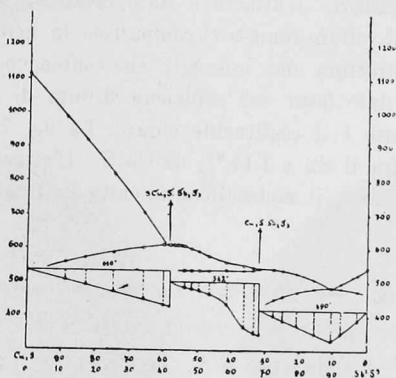


Fig. 1.

è pianeggiante, e un vero massimo di temperatura non si può stabilire in essa. Sospettando che ad esso potesse spettare una formola diversa da quella dell'ortosolfantimonito, ad es. $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Cu}_2\text{S}$ con 54,18% di Cu_2S , abbiamo eseguito un'altra serie di esperienze con miscugli di composizione tra il 60 e il 50% di Cu_2S : dei miscugli di questa nuova serie la curva di raffreddamento è stata determinata due volte notando le temperature di 10" in 10", e la composizione è stata stabilita analiticamente. Le nuove esperienze hanno però confermato che qui esiste un solo composto, e questo è l'ortosolfantimonito, perchè nel miscuglio con 54,6% di Cu_2S abbiamo trovato ancora arresto eutettico a 540°.

Pélabon afferma che un miscuglio di composizione $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ presenta due arresti, uno a 607° e un altro a 570°. Noi pure abbiamo trovato lo stesso; però agitando e seminando cristallini di miscuglio la curva di raffreddamento assume un aspetto del tutto diverso con un solo tratto orizzontale a 610° circa.

Gli arresti eutettici si manifestano a temperature tanto più basse quanto più i miscugli sono lontani dalle composizioni degli eutettici: evidentemente

questo è dovuto alla cattiva conducibilità termica delle masse fuse. Fenomeni simili ha osservati Jaeger (1) nel sistema $PbS - Sb_2S_3$.

I risultati dell'analisi termica sono stati confortati con lo studio micrografico.

Riportiamo qui una serie di microfotografie. Il materiale è di lavorazione molto difficile: per i miscugli nelle vicinanze immediate della composizione dell'ortosolfoantimonito ci è stato impossibile preparare superficie riproducibili.

Le figure 2 e 3 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 100 a 58% di Cu_2S . L'attacco è stato fatto con soluzione di iodio in ioduro di potassio: il solfuro ramoso vi comparisce in nero. Le figure 4, 5 e 6 rappresentano la struttura dei miscugli che contengono da 58 a 32% di Cu_2S . L'attacco è stato fatto con soluzione diluita di cianuro di potassio: il metasolfoantimonito è il costituente chiaro. La fig. 7 riproduce la struttura dei miscugli fra il 32 e l'11% di Cu_2S . L'attacco è stato fatto con potassa caustica diluita; il metasolfoantimonito è il costituente chiaro.

Chimica-fisica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso.* Nota II di L. MARINO e A. TONINELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Chimica-fisica — *Solubilità allo stato solido tra solfati e carbonati ad alta temperatura.* Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Analisi termiche di miscele binarie di cloruri di elementi monovalenti.* Nota IV di C. SANDONNINI e G. SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica agricola. — *Azione del fosfato monocalcico nella conservazione dei foraggi verdi.* Nota di G. SANI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

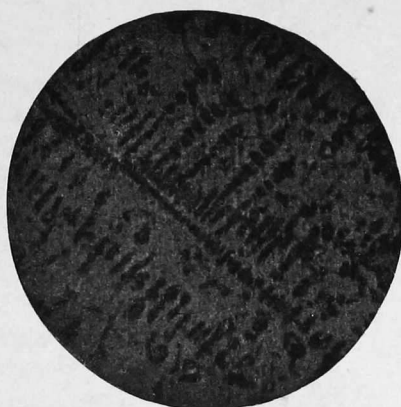
(1) *Proceed. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam* (1911) 510.



Cu_2S 89.06%

FIG. 2.

× 70



Cu_2S 66.42%

FIG. 3.

× 70



Cu_2S 50.7%

FIG. 4.

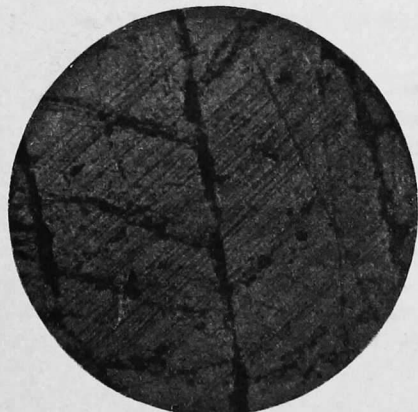
× 70



Cu_2S 49.90%

FIG. 5.

× 70



Cu_2S 32.10%

FIG. 6.

× 70



Cu_2S 16.66%

FIG. 7.

× 70