

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

Mineralogia. — *Sulla composizione chimica di un solfosale di S. Giorgio in Sardegna* (1). Nota del dott. PROBO COMUCCI, presentata dal Corrispondente FEDERICO MILLOSEVICH (2).

Il minerale, del quale mi occupo in questa breve Nota, mi fu donato dall'ing. Agostino Busachi, che sento il dovere di ringraziare vivamente. Proviene dal permesso minerario di S. Giorgio presso Flumini maggiore in Sardegna, ove forma una piccola lente racchiusa negli scisti siluriani; ma, per la sua limitata estensione, non ha, fino ad ora almeno, importanza industriale, ed è stato solo oggetto di superficiali ricerche.

Si presenta come una massa a struttura lamellare-fibrosa, di colore grigio-piombo e a splendore metallico. La frattura è cristallina, ma non si dà mai possibilità di fare una qualsiasi misura al goniometro. Per questo fatto l'identificazione della sostanza si deve fondare solamente sull'analisi chimica.

Nei saggi al cannello il minerale risulta facilmente fusibile, dando origine a fumi bianchi. Sul carbone si ottiene aureola gialla: in questa ed in altra prova mai ho avuto odore agliaceo per arsenico. All'analisi qualitativa il minerale non diede reazione che di S, Sb, Pb con piccole quantità di ferro.

Per l'analisi quantitativa la sostanza fu sciolta in acqua regia, scaldando assai leggermente per evitare possibili perdite di cloruro d'antimonio; rimasero indietro piccole quantità di solfo e qualche rara laminetta di cloruro di piombo. Dopo avere diluito un poco la soluzione, sempre fortemente acida, fu sottoposta ad una rapida corrente di acido solfidrico; venne poi diluita a poco a poco convenientemente con acqua satura di idrogeno solforato e lasciata molto a lungo sotto l'azione della corrente solfidrica; in tal modo precipitarono totalmente e piombo e antimonio, come potei verificare con successivi saggi sui filtrati, che mi servirono poi per il dosamento del ferro.

La separazione del solfuro di piombo da quello di antimonio fu fatta mediante il solfuro ammonico. Il solfuro di piombo insolubile fu disciolto con acido nitrico; la soluzione fu concentrata fin quasi a secchezza, addizionata di  $H_2SO_4$  e riscaldata fino ad emissione di fumi bianchi; vi fu aggiunto infine alcool. Il solfato di piombo così ottenuto fu raccolto e pesato.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di mineralogia del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

(2) Pervenuta all'Accademia il 22 luglio 1916.

Il solfuro di antimonio, sciolto nel solfuro ammonico, fu riprecipitato mediante scomposizione del liquido con acido cloridrico diluito, quindi ridiscioltto in soluzione di potassa caustica diluita e riprecipitato con il medesimo acido: i liquidi filtrati vennero sempre saggjati con  $H_2S$ . Il solfuro lavato successivamente con alcool, alcool ed etere e solfuro di carbonio, per allontanare alquanto solfo libero <sup>(1)</sup> fu seccato a 70°; poi la maggior parte introdotta in un crogiuolo di porcellana per ossidarla direttamente. Il solfuro d'antimonio ancora aderente al filtro fu disciolto con solfuro ammonico, e la soluzione venne raccolta in un secondo crogiuolo, ove si diluiva con acqua e si scaldava poi a bagnomaria. La diluizione ebbe per scopo di evitare con il riscaldamento l'effervescenza eventuale, con conseguenti proiezioni e perdite. L'ossidazione fu fatta gradualmente, fino ad usare acido nitrico fumante, per lunga e ripetuta digestione a bagnomaria in un crogiuolo di porcellana coperto di un vetro da orologio. Il pentossido così ottenuto venne ridotto a tetrossido mediante prolungato riscaldamento, in bagno d'aria, del crogiuolo contenuto a sua volta in uno più grande, onde difendere la sostanza dai gas della fiamma ed evitare qualsiasi perdita per un'eventuale riduzione in triossido.

Lo solfo fu determinato con il metodo di Antony e Lucchesi, già applicato soddisfacentemente alle analisi dei solfosali dal D'Achiardi <sup>(2)</sup> e Manasse <sup>(3)</sup>.

Il metodo classico di Fresenius, per ossidazione con nitrato di potassio e carbonato alcalino, fu tentato, ma con risultato non soddisfacente, perchè, dopo avere acidulato, si aveva una precipitazione lenta e continua, probabilmente dovuta a decomposizione di un qualche antimoniato alcalino, dapprima passato in soluzione.

I dati dell'analisi sono i seguenti:

S	21,54
Fe	3,99
Pb	37,86
Sb	36,01
	<hr/>
	99,40

Facendo il calcolo dei solfuri corrispondenti alle quantità trovate di Fe, Pb, Sb si otterrebbe invece:

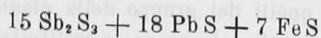
		Quozienti molecolari
$Sb_2S_3$	50,41 . . . .	0.150
Pb S	43,41 . . . .	0.183
Fe S	6,27 . . . .	0.071
	<hr/>	
	106,39	

<sup>(1)</sup> Se fosse stato possibile togliere tutto lo zolfo, si sarebbe potuto, con metodo molto più semplice, determinare l'antimonio allo stato di solfuro.

<sup>(2)</sup> D'Achiardi, *Geocronite di Val di Castello presso Pietrasanta*. Mem. Soc. tosc. sc. nat., vol. XVIII, pag. 35 (1902).

<sup>(3)</sup> Manasse, *Tetraedrite del Frigido*. Ibid., vol. XXII, pag. 81.

Le proporzioni molecolari sono dunque:



e queste richiederebbero le seguenti percentuali teoriche:

S	22,52		Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	50,61
Fe	3,92		PbS	43,21
Pb	37,39		FeS	6,18
Sb	36,17			
	100,00			100,00

Il ferro è in proporzione tale da non potersi trascurare; e riguardo ad esso non si può scartare senz'altro l'ipotesi che si trovi nel minerale in forma di solfanidride Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ammessa per altri solfosali.

Osserviamo che 3,99 di Fe, anzichè a 6,18 di FeS, conducono a 7,24 di Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e ad un quoziente molecolare di 0,034. Se si supponesse il Fe sostituente Sb, si avrebbe:  $15 \text{ Sb}_2\text{S}_3 + 3,4 \text{ Fe}_2\text{S}_3 = 18,4 \overset{\text{III}}{\text{R}}_2\text{S}_3$ , cioè in cifre tonde 18 molecole di solfanidride per 18 molecole di solfobase, e tale proporzione sarebbe proprio quella della zinchenite. Però, ammessa questa ipotesi, la somma dei solfuri calcolata in base ai quantitativi ottenuti dei tre metalli Fe, Sb, Pb, invece 100,39 salirebbe a 101,36, risultandone un'eccedenza di solfo un po' troppo forte (1,96), rispetto alle percentuali trovate. Fondandosi dunque sopra i risultati sperimentali, questi portano piuttosto ad ammettere nel minerale il ferro come FeS sostituente di PbS.

Si avrebbero pertanto 15 molecole di solfanidride con 25 molecole di solfobase, cioè in rapporto di 3 a 5, il che potrebbe spiegarsi con l'associazione di una molecola di zinchenite (PbS.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) con due molecole di iamesonite (2 PbS.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

Le proporzioni sono così semplici da non escludere che si abbia a che fare con un composto doppio, ma mancano i dati cristallografici per stabilire una specie nuova, e in armonia con ciò che è stato adottato in casi simili specialmente da Zambonini <sup>(1)</sup> è più conveniente ritenere che si tratti di una soluzione solida, non potendosi ricorrere all'ipotesi di una miscela isomorfa, dati i caratteri cristallografici ben diversi della zinchenite e della iamesonite. Anche il peso specifico del minerale, trovato uguale a 5,65, corrisponde soddisfacentemente a quello di una soluzione solida nelle proporzioni date di (Pb, Fe)S.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e di 2 (Pb, Fe)S.Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; infatti il peso specifico della zinchenite è 5,3 e quello della iamesonite è 5,8 circa.

<sup>(1)</sup> F. Zambonini, *Contributi allo studio dei solfosali naturali. Il gruppo della plagionite*. Riv. min. crist. it., vol. XLI, pag. 3.

Innegabilmente poi il minerale studiato ha dal lato chimico una notevolissima analogia con quelli del gruppo della plagionite.

Secondo F. Zambonini <sup>(1)</sup> tale gruppo è costituito dai solfosali di piombo e antimonio con composizione compresa fra  $1,25 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $2,50 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  e considerati dall'autore come soluzioni in varie proporzioni di questi due termini estremi. Il minerale da me esaminato si può esprimere così:  $1,66 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ; esso quindi diverrebbe un termine della serie suaccennata; anzi contribuirebbe a riempire la lacuna che oggi esiste in questa serie fra il termine  $1,35 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$  e  $1,78 \text{ PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , la quale lacuna nella supposizione di soluzioni solide in tutti i rapporti è da aspettarsi che venga colmata.

Ultimamente lo stesso prof. Zambonini <sup>(2)</sup> studiando le piriti d'argento è venuto all'interessante conclusione che si trovi in esse il ferro sotto forma di pirrotina rombica  $\text{FeS}$  in soluzione solida in varie proporzioni con solfo e il solfosale ferrico  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ . La quantità notevole di solfuro ferroso contenuta nel solfosale qui studiato potrebbe fare avanzare un'ipotesi di simil genere. Nel caso presente però è da escludere che esista il solfo libero in soluzione solida, essendo esso appena sufficiente a saturare i diversi elementi al minimo di valenza, mentre dei nove casi studiati da Zambonini in un solo si ha assenza di solfo disciolto. Questa mancanza ed, insieme, il fatto, che il solfosale, che risulterebbe unito in soluzione solida al semplice  $\text{FeS}$ , avrebbe la composizione  $5 \text{ Sb}_2\text{S}_3 \cdot 6 \text{ PbS}$ , non ancora conosciuta, e non chiaramente spiegabile se non ricorrendo a formule complicate, escludono la sovraccennata ipotesi.

In qualunque dei due modi sopradiscussi si voglia considerare il minerale, ne risulta che si tratta di una soluzione solida; ed è desiderabile che altre analisi di solfosali vengano ad arricchire i dati sperimentali già esistenti, in modo da permettere un unico criterio per l'interpretazione di un gruppo di minerali tanto importante.

<sup>(1)</sup> loc. cit.

<sup>(2)</sup> Riv. min. crist. it., vol. XLVII, pag. 50.