

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

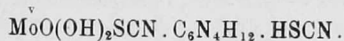
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. FIO BEFANI

1919

in 10 cc. di acqua. Dopo alcuni minuti si forma un precipitato cristallino che in massa appare nero-verde, mentre triturato dà una polvere violetta. In alcool si scioglie con colorazione violetta.

	Trovato %		Calcolato %
Mo	19,39	19,69	19,28
S	19,39	19,74	19,32
N (ammoniacale)	11,38	11,69	11,25



Dalle acque madri dei due composti precedenti, diluite fino a quasi scomparsa del colore violetto, si separa per aggiunta di un sale di  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  una bella sostanza giallo-aranciata, cristallizzata in prismi. La stessa sostanza può essere anche ottenuta aggiungendo alla soluzione di gr. 10 di  $\text{NH}_4\text{SCN}$  e di gr. 2 di cloruro di molibdenile e ammonio in 100 cc. di acqua, la soluzione di gr. 10 di  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN}$  in 300 cc. di acqua:

	Trovato %		Calcolato %
Mo	23,55		23,82
S	15,84		15,92
N (ammoniacale)	13,79		13,90

**Chimica.** — *Sui seleniuri di Tallio* (1). Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corresp. G. PELLIZZARI.

I risultati contraddittori ottenuti dai differenti sperimentatori nell'analisi termica del sistema Tl — Se, fanno supporre che i fenomeni termici secondari che vi accompagnano il passaggio dallo stato liquido a quello solido, nelle condizioni usuali dell'esperienza, siano così cospicui da trarre in errore. Del resto anche lo studio dei sistemi Tl — S; Pb — S è irto di difficoltà che danno luogo a molte incertezze.

Così, Pélabon, studiando appunto la curva di liquido del sistema Tl — S, stabilì che il composto  $\text{Tl}_2\text{S}$  (p. f. 448°) col Tallio libero non si mescola, ma si hanno due strati; l'uno di Tallio puro e l'altro di solfuro che cristallizzano indipendentemente. Con un tenore più alto di solfo, la curva di liquido precipita rapidamente: poi aumentando sempre la percentuale di solfo, dalla concentrazione corrispondente a un composto  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  (p. f. 125°), si avrebbe ancora un tratto rettilineo e dunque due strati.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale dell'Università di Genova, e in quello di Metallografia del R. Politecnico di Torino.

Nel caso del piombo pare accertato che fra il solfuro  $PbS$  e il piombo puro non esistano altri composti, ma la curva di liquido mostra un tratto orizzontale, sebbene non molto lungo. Il solfuro di piombo non è dunque miscibile col piombo. D'altra parte l'esistenza di composti più ricchi di solfo pare debba ammettersi <sup>(1)</sup>.

Col selenio, il piombo forma un solo composto  $PbSe$ . Questo si mescola allo stato liquido solo parzialmente col selenio: aggiungendo infatti del selenio al seleniuro, il punto di fusione della lega viene fortemente abbassato, finchè in corrispondenza del 46,2 % di selenio raggiunge la temperatura di  $673^\circ$  che rimane costante per ulteriore aggiunta di selenio. Dei due strati che si formano il più basso è costituito dalla lega al 42,6 % di selenio e il superiore da selenio puro. Dunque la composizione dello strato più pesante è molto vicina a quella corrispondente a un composto di formula  $PbSe_2$ . Senonchè, micrograficamente e con altre prove, Pélabon ha dimostrato trattarsi di una miscela di  $PbSe$  e di  $Se$ .

Il sistema Tallio e selenio presenta delle analogie notevoli col precedente. In uno studio, invero un po' sommario, del diagramma di stato di questo sistema, Pélabon aveva trovato che, partendo dal Tallio, la curva di liquido si riduce dapprima a una retta parallela all'asse delle concentrazioni e si ha la formazione di due strati di cui il più leggero è il seleniuro di  $Tl_2Se$  e il più pesante è costituito da Tallio puro. Aggiungendo ancora del selenio alla miscela che ne contiene il 16,22 % (percentuale corrispondente a  $Tl_2Se$ ) la curva di liquido scende, raggiunge un punto eutettico e poi risale a un massimo che corrisponde al composto  $TlSe$ . Questo sarebbe il secondo composto del Tallio col selenio la cui esistenza è fuori di discussione. Prima che i metodi dell'analisi termica permettessero di svelarne la composizione, si conosceva solo il composto  $TlSe$  che Carstajen descrive come una lega facilmente fusibile, fragile, di aspetto molto simile al selenio, e Fabre ne aveva determinato il calore di formazione.

Senonchè Pélabon, continuando ad arricchire la miscela di selenio, osservò che la curva di liquido scende ancora rapidamente e credette di poter arrivare a stabilire l'esistenza di un composto  $Tl_2Se_3$  che fonde a  $195^\circ$ . E questa temperatura di fusione si mantiene costante per tutti i miscugli più ricchi di selenio e si formano due strati.

Murakami <sup>(2)</sup> trova tre composti:  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$ ,  $Tl_2Se_3$ . Quest'ultimo si decomporrebbe al disotto del suo punto di fusione ( $265^\circ$ ) e subirebbe trasformazione a  $165^\circ$ . Nel diagramma di questo autore esistono due lacune di miscibilità allo stato liquido, che si estendono dal 4 % al 14,5 % di selenio e da 55 % a 97,5 % di selenio.

<sup>(1)</sup> Guertler, Lehrbuch der Metallographie. Vol. I, 993.

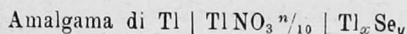
<sup>(2)</sup> Mem. Coll. Sc. Kyoto (1915), I, 153.

Io ho provato a fondere del selenio a cui avevo aggiunto quantità crescenti di Tallio, e a far raffreddare le leghe così ottenute in crogioli di porcellana in atmosfera di idrogeno, talvolta lentamente nelle stesse forme in cui la fusione era avvenuta, talvolta bruscamente. Ebbi dei risultati discordanti: cosicchè io credo ci sia ragione di ritenere che una reazione fra il selenio ed il seleniuro di Tallio,  $TlSe$ , non possa essere dimostrata con l'analisi termica.

L'esistenza di un composto oltre ai  $TlSe$ ,  $Tl_2Se$  molto dissociato allo stato fuso e solo parzialmente miscibile col selenio potrebbe spiegare la discordanza fra i risultati di Pélabon e di Murakami, perchè infatti le variazioni di temperatura sarebbero, in quella zona del diagramma, assai piccole e complicate da fenomeni secondari in modo da ingenerare dubbio sulla composizione del composto stesso. Questo è un esempio tipico di quelle reazioni per le quali, sia per la loro lentezza, sia per l'esiguità dello scambio di calore, il metodo termico può non essere sufficiente: perciò ho cercato di applicarne uno più sensibile alle variazioni di struttura. E mi parve che il più indicato fosse quello della misura della variazione della tensione di soluzione al variare della composizione della lega.

I fenomeni di passività si presentano cospicui nel caso in questione e, d'altra parte, prolungando per un tempo sufficiente l'esperienza, non è difficile raggiungere il regime di equilibrio fra elettrodo e elettrolito.

Basta misurare, seguendo l'esempio di Puschin <sup>(1)</sup>, la forza elettromotrice delle pile

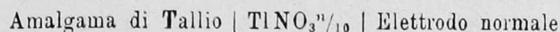


facendo variare  $x, y$  dentro i limiti voluti, per poter apprezzare l'andamento della tensione di soluzione della lega per rapporto alla soluzione normale di nitrato di Tallio. Quando non si formino composti definiti, non si notano discontinuità e anzi la forza elettromotrice si mantiene costante.

L'amalgama di Tallio non deve contenere alcun composto di Tallio col mercurio.

Ora il diagramma di fusione delle amalgame di Tallio tra due punti eutettici ha un massimo che corrisponde al 33,33 % (in atomi) di Tallio, ossia al composto  $TlHg_2$  che fonde senza decomorsi. Un'amalgama al 42 % di Tallio è fluida a temperatura ordinaria ed elettrochimicamente si comporta come si richiede per il metodo di ricerca che si vuole applicare al nostro caso.

Così infatti la forza elettromotrice della pila



<sup>(1)</sup> Z. Anorg. Ch., 56, 1.

è, a 25°, 0,667 volt e si annulla nella pila

Amalgama di Tallio | Tl<sup>n</sup>/<sub>10</sub>, NO<sub>3</sub> | Tl.

Per le misure, le leghe vennero fuse in provette tutte eguali in un fornello elettrico a resistenza e furono raffreddate, in una prima serie di esperienze, lentamente. In un'altra serie di esperienze, il raffreddamento fu brusco, ma i risultati non differirono sostanzialmente dai primi. Il selenio ed il Tallio furono forniti dalla ditta Erba di Milano ad uno stato di purezza sufficiente controllato con l'analisi e con la determinazione del punto di fusione.

Le leghe liquefatte si versavano in un blocchetto di sostanza argillosa compressa nella quale erano stati fatti dei fori cilindrici con una bacchetta di vetro. In questo modo potevano essere introdotte nel forno e raffreddate come si desiderava meglio. Se ne ottenevano delle asticine che potevano essere usate senz'altro come elettrodi negli ordinari vasetti per la determinazione delle forze elettromotrici delle pile di concentrazione tipo Ostwald.

Le concentrazioni studiate con maggior cura furono quelle comprese tra il 70 % e il 50 % di Tallio. L'esperienza durava finchè non si aveva la costanza della forza elettromotrice. Talvolta, in pochi minuti, fu raggiunta e talvolta occorsero perfino dodici ore. Le misure furono fatte col metodo di compensazione usando una pila Clark e un galvanometro (1° = 0,0001 volts; R = 161 Ω).

Si ebbero i seguenti risultati:

Tl%	F. E. M. (millivolt)
0	0,614
5	0,614
21	0,571
28	0,574
31	0,575
36	0,570
44	0,571
47	0,578
48	0,576
50	0,565
51	0,574
54	0,570
56	0,576
62	0,573
69	0,571
84	0,494
88	0,495
100	0

La velocità del raffreddamento non influisce sensibilmente sul valore della forza elettromotrice delle pile considerate. I risultati di queste misure, vengono a dimostrare che l'esistenza del terzo seleniuro di Tallio sulla cui formula sono discordi Pélabon e Murakami è da escludersi e, d'altra parte, questa conclusione non è priva d'interesse perchè il metodo termico, da solo, può trarre in errore quando, per la natura stessa dei corpi che vengono fusi, si verificano dei fenomeni termici della cui grandezza, per mancanza di dati sperimentali, non si può avere una idea esatta.

**Paleontologia.** — *Sopra due alghe calcaree di specie viventi, nel Post-pliocene inferiore di Livorno.* Nota di CATERINA SAMSONOFF ARUFFO, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Le alghe, studiate in questa Nota provengono dal pozzo dei Pagliai negli stabilimenti della Salute in Livorno con molti altri fossili in parte di specie estinte (<sup>1</sup>). Nelle collezioni del R. Istituto di Geologia di Firenze se ne trovano tre esemplari.

La conformazione esterna delle nostre alghe è molto variabile: in uno dei tre pezzi essa si presenta sotto forma di piccole croste, più o meno sottili, anastomizzate fra loro senza ordine; fra le croste si trovano dei vani sia vuoti, sia riempiti di un impasto di sabbia, minuti ciottoli e conchiglie.

L'altro esemplare rappresenta un groviglio di rami intrecciati ed anastomizzati tra loro, in molti punti ricoperti e cementati da una crosta grigio-giallognola che alle volte sul margine è delimitata molto bene. Sulla superficie di frattura i rami si presentano generalmente pieni, muniti di midollo, formati di un tessuto compatto a zone gialle e nerastre, ben marcate. I concettacoli sono molto visibili, numerosi, disposti in diverse serie concentriche sovrapposte, ovali o tondeggianti. Qualche volta però i rami sono formati nell'interno da un tubo di serpula o sono addirittura vuoti. Io suppongo dunque che accanto ai rami veri vi sono altri simulati, dovuti al fatto che la nostra alga ha formato delle croste ed ha rinchiuso entro tubi calcarei delle serpule e dei rami di altre alghe, coralline, cistosire ecc., che furono poi distrutte. I rami variano nello spessore da 2 a 4 mm, circa; essi sono talvolta assottigliati, talvolta rigonfiati verso l'apice, ma sempre arrotondati.

Il terzo esemplare da me studiato è molto interessante: la nostra alga si è sviluppata intorno ad un ramo di *Cladocora coespitosa* (?). Il tallo

(<sup>1</sup>) C. De Stefani, *I terreni e le acque cloro-sodiche della Salute in Livorno* (Atti Soc. Tosc. di Sc. nat., Pisa 1907), p. 18, 19.