

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

si abbandona il residuo all'evaporazione spontanea ed infine si stempera la massa oleosa, che rimane, con alcool. Si ottiene così una poltiglia di cristalli che furono purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. La sostanza fondeva a 162-163° ed appariva al microscopio nella forma di sferocristalli caratteristica per la di-m-nitrobenzenilazossima; ricristallizzata dall'acido acetico glaciale, la sostanza si ebbe in lunghi aghi incolori fusibili a 165-166°.

Le ricerche sui prodotti di ossidazione delle aldossime aromatiche e grasse con nitrito di amile saranno continuate.

**Chimica.** — *Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici* (1). Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Data la grande importanza pratica che la precipitazione dei solfuri metallici ha soprattutto nella chimica analitica, era naturale che i chimici si occupassero in ogni tempo diffusamente di questo argomento, per quanto nonostante le molte osservazioni singole non si possedeva ancora un lavoro veramente sistematico ed esauriente.

Il primo tentativo di considerare questi fenomeni da un punto di vista unico si deve a W. Ostwald, il quale nel 1894 dava nei suoi *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie*, una teoria generale della formazione dei solfuri come di altri simili precipitati in base alla legge dell'azione di massa e all'ipotesi della dissociazione elettrolitica, teoria che è ormai troppo nota perchè abbiamo qui bisogno di riferirla.

Da essa si deduce che l'equilibrio:



od altro simile si sposterà verso destra o verso sinistra, od in altri termini il solfuro verrà precipitato o verrà disciolto, secondochè la concentrazione dell'idrogeno solforato nella soluzione aumenterà o diminuirà.

Come fa osservare Ostwald (l. c., pag. 123) nelle condizioni ordinarie di esperienza, tale concentrazione è pressochè invariabile e cioè è determinata dalla solubilità dell'idrogeno solforato alla pressione atmosferica. Si può prevedere da un lato la possibilità di aumentare questa concentrazione e per conseguenza di precipitare solfuri che nelle condizioni ordinarie non precipitano, aumentando la pressione, ed inversamente di impedire la precipitazione

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

di altri che ordinariamente si depositano creando un ambiente a pressione diminuita.

Questa possibilità fu pure già preveduta da Ostwald, il quale si esprime a questo riguardo così: « Durch Behandlung mit  $H_2S$  unter Druck würde man z. B. Zink aus säuren Lösungen fallen können; umgekehrt würden in einem Raume wo der Schwefelwasserstoff nur einen bestimmten sehr kleinen Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in Säuren löslich sein » (1).

Esperienze a questo proposito non furono però, per quanto a noi consta, mai eseguite. Ci parve quindi non privo di interesse il verificare se la geniale ipotesi di Ostwald corrisponda a realtà e se anche questa fra le conseguenze fatte prevedere dalla teoria della dissociazione elettrolitica si verifici.

Noi abbiamo anzitutto eseguito alcune esperienze a forte pressione su soluzioni di sali manganosi, ferrosi, di cobalto, nickel, zinco e cadmio. Pel manganese e pel ferro si usarono soluzioni concentrate dei loro solfati, e si accertò che anche senza aggiunta di acido esse non precipitavano nemmeno pel passaggio prolungato di acido solfidrico. Pel cobalto e pel nickel si usarono i cloruri, per lo zinco e pel cadmio i solfati; a queste soluzioni che senza aggiunta di acido precipitano parzialmente o (pel cadmio) totalmente, si aggiungeva a poco a poco acido cloridrico fino ad avere una soluzione che nelle ordinarie condizioni non precipitava più affatto. Questo limite è, come si sa, presto raggiunto pel nickel e pel cobalto; per lo zinco occorre una maggiore aggiunta di acido ed una ancora maggiore per il cadmio.

Queste soluzioni venivano poi introdotte in tubi contenenti idrogeno solforato liquido, i quali venivano poi chiusi alla lampada. A tale scopo si impiegavano tubi di vetro a pareti spesse della lunghezza di circa 60 cm. e del diametro interno di circa 2 cm. (comuni canne da chiudere) chiuse ad una estremità. La parte inferiore di essa si introduceva in un recipiente di Dewar contenente un miscuglio di anidride carbonica solida ed acetone ( $-83^\circ$ ) ed in essa si faceva arrivare l'idrogeno solforato attraverso ad un sottile tubetto terminato a serpentino. Questo passava per uno dei due fori di un tappo di gomma, mentre l'altro serviva per l'uscita del gas non condensato ed era in comunicazione con un tubo a cloruro di calcio. L'idrogeno solforato fu in alcune esperienze preparato per l'azione dell'acido cloridrico sulla stibina, in altre in un comune apparecchio di Kipp dal solfuro di ferro fuso; veniva lavato con acqua e seccato con cloruro di calcio. La liquefazione riesce assai facilmente ed in meno di mezz'ora si hanno al fondo del tubo circa 10 cmc. del gas liquefatto.

(1) L. c., pag. 123. Che nella versione italiana del dott. Bolis (Milano, Hoepli, pag. 145) si parli di ciò in modo affermativo, come riferimento di esperimenti già fatti, si basa unicamente su di un errore di traduzione.

Nel tubo, tenendolo sempre nel recipiente di Dewar, veniva ora introdotta la soluzione salina. Per ragioni ovvie noi adottammo la semplice disposizione rappresentata dalla figura qui accanto. La soluzione (3 a 4 cmc.) era posta in una piccola provetta al cui fondo era saldata una sottile bacchetta di vetro della lunghezza di 8-10 cm. che serviva da piede. Il tubo, sempre immerso nel miscuglio frigorifero, veniva poi saldato alla lampada e lasciato quindi a sè, affinché la temperatura salisse lentamente al livello di quella dell'ambiente.



Avendo cura di far condensare tanto acido solfidrico che ne rimanga sempre del liquido al fondo, si può conoscere la pressione che è quella del vapore saturo dell'idrogeno solforato alla temperatura dell'esperienza. Secondo le misure di Regnault (1) questa è a 10° di 14,34 atmosfere, a 15° di 16,38 atmosfere; le nostre esperienze si svolsero appunto fra queste due temperature. I tubi impiegati resistettero tutti perfettamente salvo uno. A più riprese osservammo la formazione dell'idrato dell'acido solfidrico, già studiato da Wöhler e da De Forcrand (2).

Il risultato ottenuto fu il seguente: tutte le soluzioni sopra indicate diedero un abbondante precipitato del solfuro relativo, colla sola eccezione della soluzione di solfato manganoso. È infatti noto che fra tutti i solfuri di questo gruppo quello manganoso è il più solubile (Ostwald, l. c., pag. 130).

I tubi dopo alcuni giorni venivano introdotti di nuovo nel miscuglio frigorifero e quindi aperti. Si sarebbe potuto aspettare che i solfuri precipitati si fossero ridisciolti, all'infuori di quelli di cobalto e di nickel pei quali è ben conosciuto come essi una volta formati diventano insolubili negli acidi. Questo ridisciogliersi non avvenne invece per nessuno dei solfuri sperimentati; per quello di zinco provammo però che la soluzione avviene per riscaldamento del liquido. Sembra dunque che i solfuri di nickel e di cobalto non siano i soli la cui precipitazione costituisce un fenomeno non reversibile, ma che ciò si verifichi in proporzioni minori anche per gli altri. Sulle cause di questi fenomeni non vogliamo per ora entrare; diciamo però subito che ci sembra assai poco probabile la spiegazione data da coloro che attribuiscono le proprietà dei solfuri di nickel e di cobalto alla formazione di polisolfuri. Esperienze qualitative come le nostre non possono evidentemente risolvere la questione in modo esauriente; noi ci proponiamo di eseguire in breve esperienze di carattere quantitativo. Si può anche sup-

(1) Landolt-Börnstein, *Physik. Chemische Tabellen*, 2<sup>te</sup> Aufl., pag. 78.

(2) Dammer, *Handb. d. anorg. Chemie*, I Band, pag. 610; Moissan, *Traité de chimie minérale*, I vol., pag. 342.

porre che a forte pressione i solfuri formati assumano una struttura che li renda meno facilmente solubili.

Noi abbiamo anche voluto verificare la seconda parte della previsione di Ostwald e cioè la mancata precipitazione di certi solfuri e il loro sciogliersi una volta formati operando a pressione ridotta. In alcune esperienze preliminari abbiamo osservato assai distintamente che mantenendo nell'ambiente in cui gorgoglia l'idrogeno solforato una pressione assai ridotta, non si ha alcuna precipitazione di solfuro in una soluzione acida di solfato di cadmio che in condizioni ordinarie precipita abbondantemente. Abbiamo pure trovato che facendo prima avvenire la precipitazione e quindi facendo gorgogliare a lungo attraverso la soluzione una corrente di aria il solfuro formato si ridiscoglie completamente; per togliere ogni dubbio che ciò fosse dovuto ad ossidazione sostituimmo la corrente d'aria con una d'idrogeno ed ottenemmo lo stesso risultato.

Anche su ciò ci riserviamo di eseguire esperienze quantitative che ci si presentano promettenti di interessanti risultati.

*Chimica. — Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica.* Nota di ORESTE CARRASCO e GIUSEPPE PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Geologia. — Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfi in provincia di Siracusa.* Nota del dott. GIUSEPPE CHECCHIA-RISPOLI, presentata dal Corrispondente G. DI-STEFANO.

Or non è molto il dott. E Ragusa ha fatto un importante rinvenimento di calcari nummulitici *in posto* al piede della montagna di Chiaromonte-Gulfi, lungo il corso del torrente Corvo, poco distante dal confine tra la provincia di Catania e quella di Siracusa (1). Abbiamo creduto non privo di un certo interesse l'esame di detti calcari, donati dal Ragusa al prof. Giovanni Di-Stefano, per precisare definitivamente su dati paleontologici l'età della parte inferiore della serie calcarea di Chiaromonte.

I vari frammenti di roccia, che ho avuto in esame, sono costituiti di calcare marnoso, compatto e duro, di color bianco-giallastro, con noduli di

(1) Ragusa E., *Struttura e tettonica dei calcari di Modica*. (Atti Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, serie IV, vol. XVI), 1903, Catania.