

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

condizioni la stessa tensione di vapore quale può sussistere in idrati nichelici *amorfi, fioccosi*. È noto appunto, specialmente per merito delle estese ricerche di L. Wöhler (1), quanto la perdita dell'ossigeno sia in tali casi vincolata alla tensione di vapore manifestata dalle molecole di acqua.

Allo stato amorfo l'ossido Ni^2O^3 , aq presenta pochissima o nessuna stabilità, e noi torneremo presto a confermarlo con nuovo corredo di dati sperimentali. Mentre esso, qualora effettivamente rappresentasse un tipo di combinazione, dovrebbe possedere una certa stabilità, in qualsiasi modo preparato (come avviene per l'ossido Co^2O^3), soprattutto perchè il nichelio è capace di spingersi fino al biossido.

Considerando le conoscenze attuali sugli ossidi superiori del nichelio e sui nicheliti su mentovati non possono finora trarsi che conclusioni negative per la trivalenza del nichelio. Senza escluderla *a priori* essa dovrà essere dedotta dall'esistenza di qualche sicura combinazione che in futuro si riuscisse a preparare.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione dei solfuri metallici* (2). Nota di M. PADOA e L. CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Oggetto della presente Nota è la continuazione e l'estensione teorica e sperimentale dello studio dei fenomeni che accompagnano la precipitazione dei solfuri metallici con idrogeno solforato dai sali: ricerca già iniziata da uno di noi con G. Bruni (3). Già fu notata in via qualitativa e generale l'influenza della pressione negli equilibri considerati. Per una comprensione rigorosa e generale, tenendo conto in primo luogo delle leggi dell'equilibrio così come si deducono dal principio di massa e considerando i due elettroliti fondamentali del nostro caso (H_2S e MS), avremo:

$$(I) \quad C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_1 = C_{\text{H}}^2 \cdot C_{\text{S}} - C_{\text{MS}} \cdot K_2 = C_{\text{M}} \cdot C_{\text{S}}$$

dove $C_{\text{H}_2\text{S}}$ rappresenta la concentrazione dell' H_2S , C_{H} quella dell' H' , C_{S} quella dell' S'' , C_{M} quella del M'' (ione metallico bivalente) e C_{MS} quella

(1) Zeitschr. f. anorg. Chem., 40, 423; 46, 323.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) G. Bruni e M. Padoa, questi Rendiconti, 1905, II, 525.

Su tale questione avremmo proseguito insieme le ricerche se uno di noi (Bruni) non fosse partito da Bologna; in seguito a ciò stabilimmo di dividerci il lavoro e di continuarlo ciascuno per proprio conto. Per varie circostanze il primo di noi non ebbe ancora opportunità di seguire lo studio dell'argomento.

G. BRUNI e M. PADOA.

del solfuro indissociato presente in soluzione. Ciò vale se si ammetta che la dissociazione del solfuro e quella secondaria dell' H_2S seguano la legge della diluizione. Stabilite le due condizioni fondamentali (I) si può dedurre la condizione d'equilibrio

$$(II) \quad \frac{C_H^2}{C_M \cdot C_{H_2S}} = \frac{K_1}{K_2 \cdot C_{MS}} = K$$

Faremo notare che se l'acido e il sale seguissero la legge di diluizione si potrebbero stabilire le analoghe equazioni per essi, e introducendo la costante d'equilibrio fra le molecole indissociate (1) si potrebbe esprimere il rapporto $\frac{K_1}{K_2}$ in funzione colle altre tre costanti. Del resto il considerare anche queste equazioni non condurrebbe a risultati diversi nè più interessanti per noi.

Osserviamo poi che nella relazione scritta non si tien conto dell'idrolisi del sale, la quale del resto non avrà grande influenza trattandosi di soluzioni molto acide.

La (II) permetterebbe di dedurre in maniera completa i vari casi di equilibrio. 1° Essa caratterizza per ogni temperatura una concentrazione di H_2S d'equilibrio per determinate concentrazioni di acido e di sale. 2° Essa mostra come possa variare questa al variare dell'anione e del catione.

Per quanto riguarda la temperatura: questa ha una influenza complessa, derivante dalla termicità della reazione, nei vari casi, e principalmente, nei riguardi della pressione, dalle variazioni di solubilità dell' H_2S .

Le esperienze nostre odierne, come quelle già pubblicate, riguardano l'influenza della pressione in maniera approssimativamente isotermica. Ma noi non vogliamo tacere come questo studio sia in via assoluta solo approssimato, inquantochè ad una data pressione non corrisponde sempre una concentrazione determinata di H_2S , qualunque sia la soluzione salina considerata. Come risulta dalle ricerche prime di Setschenow (2), e dalle modernissime di Euler (3), Rothmund (4) ecc., e in particolare per l' H_2S di Mac-Lauclan (5); i gas subiscono influenze di solubilità da parte degli elettroliti, ossia essi pur seguendo in una soluzione la legge d'Henry non seguono quella di Dalton, il coefficiente di solubilità diminuisce dall'acqua alla soluzione, parallelamente all'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, e varia al variare di questo. Da ciò è facile capire che per un uno studio

(1) Nernst, Theoretische Chemie, IV ediz. pag. 514.

(2) Zeitschrift für Physik. Chemie, IV (1889), 117.

(3) Ibidem, XLIX (1904), 302.

(4) Ibidem, XL (1902), 611,

(5) Ibidem, XLIV (1903), 601.

completo del nostro equilibrio occorrerebbe caso per caso la determinazione di tali fattori. Pur tuttavia le seguenti considerazioni ci permettono di dedurre come lo studio delle variazioni di pressione illustri a sufficienza la legge di massa nel nostro equilibrio.

Nelle serie di misure che esporremo, aumentando l'acidità, a parità di concentrazione salina, gli aumenti di pressione sono così rilevanti, rispetto alla diminuita solubilità dell' H_2S , che chiaramente indicano l'andamento del processo. Così nel caso di equilibri in miscele di H_2SO_4 e $ZnSO_4$, ciò è rigorosamente provato dalle misure di Mac-Lauclan (1). La depressione di solubilità molecolare relativa dell' H_2S dovuta all' H_2SO_4 è secondo il detto autore di un valore tale da essere ben superata dagli aumenti di pressione da noi osservati. E poichè come è noto l'ione SO_4' deprime la solubilità assai più che il Cl' , si possono trarre eguali conclusioni, nel confronto delle soluzioni cloridriche con le solforiche. Tenendo conto dell'aumentata solubilità dell' H_2S per quelle, risulta più rilevante l'influenza dell'anione. Eguali conclusioni si possono fare per gli altri cationi da noi studiati: Cd-Fe.

Sorvoliamo sulle influenze di solubilità subite dal solfuro, nelle varie soluzioni, giacchè queste per la loro grandezza avranno un valore trascurabile (2). Così pure quelle che potrebbero intervenire da possibili deviazioni dalla legge della diluizione da parte dei solfuri.

Più importanti sono le deviazioni che possono intervenire dalle variazioni poliformiche del solfuro.

È un fenomeno generale: di quasi tutti i precipitati si conoscono varie forme, che possono ottenersi sia variando le condizioni di reazione, come pure per susseguente trasformazione spontanea del precipitato. Dei vari solfuri si descrissero forme amorfe e cristalline, alcune idrate anche in vario grado; fu soprattutto studiato il ZnS , ma anche CdS , NiS , CoS , FeS , e infine il MnS , con le varie forme rosee e verdi (3).

Non è il caso, data la diversa solubilità delle varie forme, di rilevarne più oltre l'influenza diversa nell'equilibrio, ed in ispecial modo sulla reversibilità dei fenomeni.

Le complicazioni dovute a questi fatti sono di tale natura da poterne interpretare esattamente il senso e da valutarne l'importanza, ma altri fattori di carattere ancora non ben determinato, intervengono. Sono fenomeni di tempo; quando si tenta di precipitare un solfuro con l' H_2S da una soluzione, non sempre si ha la precipitazione allorchè si è raggiunta la concentrazione voluta di H_2S . Spesso occorre un tempo anche grande affinché questa s'inizi:

(1) Loc. cit.

(2) Per le influenze di solubilità di questo tipo vedi ad es. M. Levin, *Zeitschr. für Physik. Ch.* LV, 513; Geffcken, *ibidem*, XLIX, 257.

(3) Moissan, *Traité de Chimie Générale*, IV, 528; Dammer, *Handb. der An. Ch.* III, 259; Abegg, *Handb. der An. Ch.* IV (2), 346.

non solo, ma una volta iniziata, essa prosegue per un tempo pure grande spesso, verso un limite, che non si può affermare essere il punto d'equilibrio teoretico. Questi fenomeni vennero studiati da molto tempo dal Baubigny (¹), per quanto riguarda la precipitazione susseguente soprattutto, e recentemente, dal Bruner (²) per l'inizio della precipitazione.

Il solfuro già precipitato sembra agire catalicamente. Come ha dimostrato Bruner il tempo che precede l'inizio della precipitazione aumenta aumentando l'acidità: fatto osservato anche da noi nelle nostre esperienze, precedenti alla Nota del Bruner, tempo che il Bruner chiama d'induzione. Nelle nostre esperienze per quanto ci fu possibile tenemmo conto del tempo.

Però non si arrestano qui le anomalie di questi equilibri; in apparenza, data l'irreversibilità del NiS, e soprattutto del CoS, si dovrebbe ammettere la insolubilità di essi. Senonchè da molto tempo sono noti dei fenomeni che contraddicono la pretesa insolubilità di quei solfuri. Alludiamo alle ricerche di Schürmann (³); questi cercando di stabilire, secondo l'antica idea, la varia affinità dei metalli per lo S, riuscì ad osservare degli equilibri fra due solfuri e una soluzione dei sali corrispondenti; e ciò anche agendo in condizioni normali, a temperatura non molto elevata (100°), e a pressione ordinaria. I metalli che partecipano a questi equilibri sono lo Zn, il Fe, il Co, il Ni. D'altra parte i solfuri di Co e di Ni spostano quelli meno solubili, come Schürmann ha direttamente provato per il CdS. Questi fenomeni dal punto di vista moderno sono retti dalla diversa solubilità dei solfuri, meglio dal loro prodotto di solubilità, data la normale dissociazione dei sali impiegati (nitrati, solfati).

In base ai fenomeni osservati da Schürmann bisogna ammettere che anche dopo la precipitazione dalle soluzioni saline, i solfuri di Co e Ni posseggono una solubilità che è in accordo relativo con i noti fenomeni di precipitazione diretta; la solubilità dei due solfuri starebbe fra quella dello Zn e quella del Fe. Quindi pur ammettendo, come Baubigny e Bruner, che essi posseggano un grande tempo di induzione, bisogna anche ammettere che il limite estremo raggiungibile, per una data concentrazione di H₂S, sia per i sali di Ni e Co di grandezza tale da risultare in accordo con le esperienze su citate. Si comprende l'importanza che avrebbe la determinazione esatta di questo limite, che sinora non fu condotta in maniera sistematica. Che i solfuri di Ni e Co conservino una solubilità notevole, dopo precipitati, è dimostrato dalle esperienze di Herz (⁴): questi solfuri, difesi dal contatto dell'ossigeno, sono ben solubili negli acidi. Forse l'autossida-

(¹) *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, 27 (1901), 391.

(²) *Liebig's Annalen*, 249 (1886), 326.

(³) *Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie*, luglio 1906, pag. 603.

(⁴) *Comptes Rendus XCIV* (1882), 962, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715. Vedi anche annate successive fino al 1885.

zione produce strati superficiali che impediscono, o rallentano, l'attacco degli acidi. Non è qui il caso di richiamare analoghi fenomeni, in reazioni in cui specialmente intervengono dei gas.

Per quanto complessi siano i fattori che intervengono nei fenomeni di precipitazione, noi nelle condizioni in cui operammo potemmo accertare, per il caso dello Zn e del Cd, che quelli procedono in maniera reversibile rispetto alla concentrazione dell' H_2S . Soluzioni, che iniziavano la precipitazione ad una data pressione, portate a pressioni maggiori deponevano maggiore quantità di solfuro; riducendo la pressione ad un valore inferiore a quello iniziale, si ottenne dopo un certo tempo il ridiscioglimento del solfuro. Per il Fe i fenomeni si complicano: non riuscimmo a ridisciogliere il solfuro ferroso, per lo meno completamente, pure agendo a basse pressioni.

Assai recentemente il sig. Baubigny, di cui citammo più sopra i lavori sui solfuri, in una comunicazione all'Accademia francese di scienze, rivendica a sé la priorità dello studio delle influenze della pressione nei su descritti fenomeni, non solo su noi ma, dal lato teoretico, anche su Ostwald (¹). Ora noi osserveremo che: in primo luogo non abbiamo mai preteso di essere i primi a fare considerazioni teoretiche sull'argomento, come è facile vedere dalla prima Nota (l. c.). In secondo luogo, rileggendo attentamente tutte le Memorie del sig. Baubigny, ci siamo fatti certi ancora una volta che egli, pur avendo l'idea dell'influenza della tensione, non ne tratta, nè poteva farlo allora, come si può farlo ora al lume delle moderne teorie; nè certamente le esperienze sue erano atte a mettere in luce l'influenza della pressione, sceverandola dagli altri fattori. Di questa influenza noi riteniamo di aver data la dimostrazione sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze a pressione ridotta. — Gli equilibri presentati dalle soluzioni di Cd e Zn, per il primo dal cloruro, per il secondo dal cloruro e dal solfato, vennero studiati per le pressioni da 15 a 760 mm. con l'apparecchio rappresentato dalla fig. 1. Esso consta di una colonna barometrica (*a*) congiunta a T da un lato per *b* ad una pompa ad acqua, dall'altro per *c* alla provetta *d* di precipitazione; il tubo *e* adduceva l' H_2S . La squadra *s* possedeva una strozzatura capillare che permetteva una certa uniformità nella tensione d'efflusso. La pressione in tutto l'apparecchio veniva regolata dai due morsetti *m* e *m'*, la costrizione dei quali moderava l'aspirazione e l'efflusso dell' H_2S . Le soluzioni acide venivano preparate aggiungendo alla soluzione del sale, quantità variabili di un'altra soluzione ad acidità nota e di ugual titolo

(¹) Comptes Rendus, 143, 678 (novembre 1906).

rispetto al sale. Delle varie soluzioni si è sempre sperimentato su di un ugual volume. Nelle varie serie si sperimentava prima la soluzione neutra, sottoponendola alla pressione minima raggiungibile con il nostro apparato (15 mm.). Si procedeva poi alle soluzioni ad acidità crescente: per ciascuna si cominciava a provare la pressione alla quale si iniziava la precipitazione per la precedente, e si aumentava grado a grado la pressione, ad esempio di 5 in

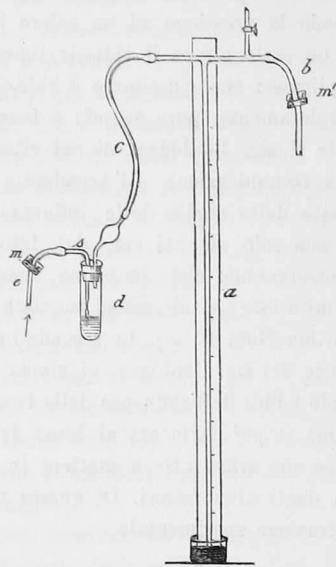


FIG. 1.

5 mm., stazionando nei vari punti per un tempo più o meno grande; per le pressioni maggiori si procedeva di 20 in 20 mm. per tempi molto lunghi per avere una maggiore sicurezza nei dati e per fuorviare per quanto era possibile quei fenomeni di tempo, dei quali dicemmo sopra. Ciascuna cifra abbiamo desunto da numerose prove concordanti. Per soluzioni che furono sottoposte molto a lungo alla corrente gassosa, verificammo il titolo, per assicurarci che non fossero avvenute variazioni di concentrazione, soprattutto nel caso di soluzioni cloridriche, per l'acido: infatti non osservammo variazioni sensibili.

Per ciascuna soluzione noi produciamo due cifre: l'una misura la pressione minima alla quale precipitava la soluzione, l'altra la pressione massima alla quale non precipitava.

Cloruro di Cadmio.

SERIE I. — Soluzioni 0,2 molec. $t = 14^\circ$.

1.	Soluzione neutra già precip. a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N. HCl già precip	"	15
3.	" " 1 " " precip. fra	"	20-25 *
4.	" " 1,5 " " " "	"	35-40
5.	" " 2 " " " "	"	87-92
6.	" " 2,5 " " " "	"	200-220
7.	" " 3 " " " "	"	570-590
8.	" " 3,5 non precip. a "	"	760

SERIE II. — Soluz. 0,1 molec. $t = 14^\circ$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. lievemente	"	15
3.	" " 1 " " fra	"	20-25 *
4.	" " 1,5 " " " "	"	60-65
5.	" " 2 " " " "	"	140-150
6.	" " 2,5 " " " "	"	310-330
7.	" " 3 non precip. a	"	760

SERIE III. — Soluzioni 0,05 mol. $t = 14^\circ$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. fra	"	15-22
3.	" " 1 " " " "	"	30-35
4.	" " 1,5 " " " "	"	80-85
5.	" " 2 " " " "	"	225-235
6.	" " 2,5 " " " "	"	540-560
7.	" " 2 non precip. a	"	760

SERIE IV. — Soluzioni 0,025 molec. $t = 13^\circ$.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	" acida 0,5 N precip. fra	"	30-35
3.	" " 1 " " " "	"	60-65
4.	" " 1,5 " " " "	"	130-140
5.	" " 2 " " " "	"	340-360
6.	" " 2,5 non precip. a	"	760

Come si vede per il cloruro di Cd, non raggiungemmo mai il limite, esso è al di sotto di 15 mm. In questo gruppo di esperienze esiste un'ano-

malia: le due soluzioni 3° delle due prime serie, pur possedendo una diversa concentrazione di sale, precipitano ad una stessa pressione. Si potrebbero invocare qui molte influenze, ma noi preferiamo attribuire il fatto all'incertezza delle determinazioni per pressioni così basse e forse poco diverse, col nostro apparecchio.

Solfato di zinco.

SERIE I. — Soluzioni 0,2 molec. $t = 19^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2 N H_2SO_4	precip. fra	. . .	mm.	130-140
2.	"	0,4 "	"	"	"	210-220
3.	"	0,6 "	"	"	"	390-410
4.	"	0,8 "	"	"	"	540-560
5.	"	1 "	"	"	"	620-640

SERIE II. — Soluzioni 0,1 molec. $t = 19^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2	precip. fra	mm.	150-160
2.	"	0,4	"	"	"	320-330
3.	"	0,6	"	"	"	490-510
4.	"	0,8	"	"	"	610-630
5.	"	1	precip. lievemente a	. . .	"	760

Cloruro di zinco.

SERIE I. — Soluzioni 1 molec. $t = 13^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,1 N . HCl	precip. fra	. . .	mm.	50-55
2.	"	0,2 "	"	"	"	95-105
3.	"	0,4 "	"	"	"	210-220
4.	"	0,6 "	"	"	"	310-330
5.	"	0,8 "	"	"	"	480-500
6.	"	1	non precip. a	"	760

SERIE II. — Soluzioni 0,01 molec. $t = 16^\circ$.

1.	Soluzione acida	0,2 N	precip. fra	mm.	170-80
2.	"	0,4 "	"	"	"	380-400
3.	"	0,6 "	"	"	"	620-650
4.	"	0,8 "	non precip. a	"	770

Le misure che riguardano il solfato di Zn non presentano nessuna eccezione. Quelle riguardanti il cloruro non possono considerarsi così esatte come tutte le precedenti: si sa quanto sia difficile preparare soluzioni pure

di $ZnCl_2$, se esenti da un eccesso d'acido, non sempre da ossicloruro. Per le misure riguardanti questo sale facciamo quindi le nostre riserve, e le pubblichiamo come dati preliminari.

Esperienze ad alta pressione. — Per produrre elevate pressioni si riprese il primo mezzo ⁽¹⁾, l' H_2S liquido. Nell'intento di eseguire misure venne però costruito l'apparecchio rappresentato dalla fig. 2. Le due provette *a* e *b* congiunte per mezzo della tubulatura metallica *c*, erano fissate ad

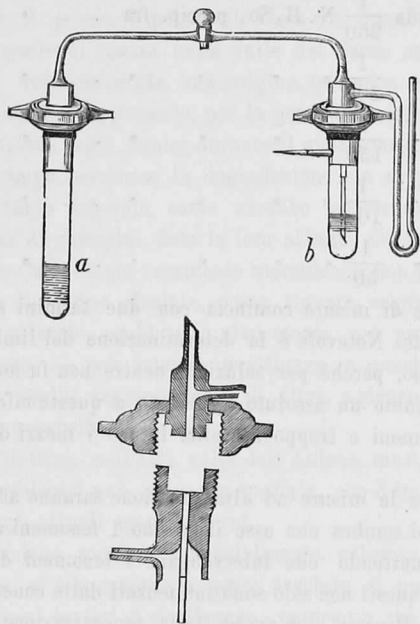


FIG. 2, 3.

essa per mezzo di guarniture metalliche con viti a pressione. Nella *a* si poneva l' H_2S liquido, nella *b* la soluzione da cimentare. La guarnitura della *b* recava un manometro ad aria compressa, un capillare d'efflusso *d*, ed un tubicino pescante nel liquido; la disposizione di queste parti è rappresentata dalla fig. 3.

La pressione si faceva variare variando la temperatura, con bagno frigorifico intorno alla *a*. Anche qui si cercava di stazionare più a lungo che fosse possibile nei vari gradi successivi di pressione. Per le pressioni non troppo elevate, tenendo il capillare aperto si poteva far gorgogliare il gas regolarmente, ma per le pressioni maggiori il capillare venne chiuso. Si sot-

(1) Bruni e Padoa, loc. cit.

