

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Ecco la serie delle osservazioni fatte a Roma.

Data	T. m. Roma (C.R.)	α apparente cometa	δ apparente cometa
1907 marzo 11	8 ^h 50 ^m 53 ^s *	6 ^h 58 ^m 56 ^s .68 (9. 107)	— 16° 31' 20".2 (0. 869)
" 12	8 0 56	6 56 19.77 (8. 633)	— 15 37 34. 4 (0. 868)
" 13	7 44 35	6 53 45.83 (8. 367)	— 14 43 33. 9 (0. 864)
" 15	7 51 42	6 48 53.64 (8. 792)	— 12 56 23. 1 (0. 855)
" 16	7 59 21	6 46 37.48 (8. 946)	— 12 4 13. 5 (0. 849)
" 18	8 18 45	6 42 22.39 (9. 167)	— 10 23 2. 7 (0. 837)
" 21	8 0 58	6 36 46.77 (9. 200)
" 21	8 10 23	— 8 0 35. 9 (0. 821)
" 21	8 20 13	6 36 45. 24 (9. 285)
" 22	9 4 37	6 34 59.39 (9. 420)	— 7 13 31. 4 (0. 810)
" 31	8 22 8	6 23 4.80 (9. 427)	— 1 11 42. 9 (0. 775)
1907 aprile 6	8 3 24	6 17 49.16 (9. 452)	+ 2 8 39. 9 (0. 752)

La prima posizione fu fatta da me; tutte le altre spettano all'astronomo assistente dott. Giovanni Zappa.

Chimica. — *Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di A. MAZZUCHELLI.

Alcuni anni addietro, uno di noi, avendo avuto occasione di fondere del solfocianato potassico, osservò che innalzando la temperatura il liquido si colorava in azzurro, che andava mano mano diventando più intenso, sino ad assumere il colore indaco oscuro, e che tale colorazione si manteneva soltanto a temperatura elevata. Quantunque i trattati di chimica inorganica anche estesi, non facciano cenno di tale fenomeno, pure ci fu facile riscontrare che esso era stato notato da C. Nöllner ⁽¹⁾ sin dal 1858, e che nel 1901 Giles ⁽²⁾ faceva come nuova la stessa osservazione, e che il fenomeno era stato anche studiato più recentemente da F. Knapp ⁽³⁾ e da Milbauer ⁽⁴⁾.

Questa colorazione azzurra che assume il solfocianato, unita ai fatti noti che parecchi composti dello zolfo sono colorati in azzurro, ci ha spinto a studiare più da presso l'argomento nella speranza di rintracciare la causa di questa predilezione dello zolfo.

Intorno a questo argomento si raggruppano i seguenti studi:

1. Varietà azzurra dello zolfo.
2. Colore azzurro dell'oltremare.
3. Colore azzurro del sesquiossido di zolfo.
4. Colore azzurro del solfocianato potassico.
5. Colore azzurro di taluni composti organici solforati.

(1) Pogg. Annalen, XCVIII, 189, e Annalen d. Ch. CVIII, p. 8.

(2) Chemical News, t. 83, pag. 61.

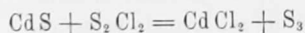
(3) J. Prak. Chem., 38, pag. 48 (1888).

(4) Zeitschrift f. anorg. Chem., t. XLII, pag. 433 (1904) e t. XLIX, pag. 46 (1906).

Per quanto concerne l'oltremare, il suo colore azzurro è stato da molti attribuito allo zolfo libero, ed il Nöllner nella Memoria citata lo attribuisce con insistenza ad uno speciale stato di aggregazione di questo elemento. Più recentemente Knapp ⁽¹⁾ ha creduto di confermare questo modo di vedere, e spiega con la presenza di una varietà di zolfo azzurro, non solo il colore dell'oltremare, e la colorazione che prende il solfocianato riscaldato, ma anche quella del borace e del cloruro di sodio fusi con solfuro di sodio o con zolfo. Noi invece ci avviciniamo al pensiero di R. Hofmann ⁽²⁾ che non solo non può sostenersi che nell'oltremare sia contenuto lo zolfo libero in una speciale modificazione allotropica, ma neanche è lecito dire in quale forma di combinazione lo zolfo si trovi nell'oltremare.

Che nell'oltremare lo zolfo non sia contenuto allo stato libero ci sembra confermato dal fatto, da noi accertato, che esso rimane azzurro anche se riscaldato per un certo tempo al rosso vivo, sebbene, prolungando ulteriormente l'azione del calore, la massa si scolori per assumere poi un colore bruno quando si scalda fino a fusione. Le modificazioni allotropiche dei corpi semplici non resistono ordinariamente alle alte temperature, ed il fosforo rosso ad es. ritorna facilmente a fosforo giallo. Comprendiamo che la cosa non può tuttavia dirsi impossibile, ma è certamente improbabile. È evidente che il carbonio, nelle diverse modificazioni che noi conosciamo, si trova in condizioni di una assai complessa aggregazione molecolare, e che se potesse ottenersi in uno stato in cui la molecola fosse costituita dall'aggruppamento di pochi atomi, esso sarebbe un corpo facilmente volatile; e perciò nulla impedisce di supporre la esistenza di una varietà di zolfo corrispondente al carbonio noto. Ma nessun fatto autorizza ad accampare una simile ipotesi nel caso dell'oltremare.

Nè più chiare sono le nostre conoscenze sulla varietà di zolfo azzurro o verde. Essa fu ottenuta dal Wöhler ⁽³⁾ nel 1853 mischiando una soluzione di cloruro ferrico concentrato con soluzione d'idrogeno solforato; H. Schiff ⁽⁴⁾ l'ottenne con il fegato di zolfo. Secondo osservazioni di Müller e Dubois si forma per l'azione di cloruro di zolfo sul solfuro di carbonio, in presenza di cloruro ferrico, ed Orloff ⁽⁵⁾ l'ha ottenuto agitando una soluzione di cloruro di zolfo in benzina, con solfuro di cadmio, di bismuto ed altri solfuri metallici. Orloff ammette che lo zolfo azzurro abbia la molecola S_3 e scrive p. es. la sua formazione:



⁽¹⁾ J. f. Prak. Chemie, t. 32, pag. 375, e t. 38, pag. 58 (1888).

⁽²⁾ R. Hoffmann, *Ultramarin*, Braunschweig, 1902.

⁽³⁾ Annalen, t. 86, pag. 373.

⁽⁴⁾ Annalen, t. 115, pag. 68, 1860.

⁽⁵⁾ Centralblatt, 1901, II, pag. 522.

credendo che sia uno stato allotropico dello zolfo simile all'ozono. Ma il paragone non regge perchè allo stato ordinario l'ossigeno e lo zolfo hanno ben altra costituzione molecolare. Non richiameremo il fatto che la densità di vapore dello zolfo ordinario, la cui molecola, per analogia coll'ossigeno, dovrebbe essere la meno complessa, per temperature poco superiori al punto di ebollizione conduce alla molecola S_6 , nè le esperienze di Paternò e Nisini che primi studiarono il peso molecolare dello zolfo in soluzione, e trovarono, operando in benzolo, valori corrispondenti alla formula S_6 ; anche all'infuori di tutto ciò è evidente che ogni confronto fra ozono e zolfo azzurro, non è conforme alle nostre conoscenze sulle proprietà di tali corpi.

Anche noi abbiamo fatte alcune esperienze per precisare la formazione di questa varietà di zolfo. Ripetendo le esperienze di Orloff sulla formazione dello zolfo verde per l'azione del cloruro di zolfo sul solfuro di cadmio, in presenza di toluene, e seguendo il decorso della reazione abbiamo accertato che la sostanza che si forma è bleu violacea anzichè verde. Abbiamo inoltre osservato che il bromuro di zolfo S_2Br_2 reagisce nello stesso senso ma solo dopo lunga ebollizione, dando però una sostanza di color verde sporco, mentre il cosiddetto ioduro S_2I_2 è completamente inattivo. In soluzione toluenica il cloruro di zolfo e l'idrogeno solforato reagiscono lentamente, e si forma zolfo ordinario.

Poichè, secondo l'opinione di coloro che già si sono occupati di questo argomento, essa rientrerebbe nello stesso ordine di fenomeni, abbiamo voluto anche esaminare un po' più a fondo la reazione di Caraves Gil, cioè colorazione azzurra per aggiunta dei polisolfuri alcalini all'alcool o acetone bollenti. Con alcool a 95° , si ha la colorazione azzurra con tracce di polisolfuro, aggiungendone quantità maggiore la colorazione è verde, ma sempre a caldo, perchè a freddo si ha soltanto colorazione gialla. La reazione è più netta col polisolfuro potassico o sodico, che con quello ammonico, ma è sempre fugace. Con l'acetone le colorazioni sono più intense e più durevoli, ed i migliori risultati si ottengono aggiungendo all'acetone bollente il polisolfuro potassico in soluzione alcoolica. Operando in questo modo si hanno anche a freddo, qualitativamente, gli stessi fenomeni, ma il colore azzurro vira al verde, e poi al giallo per l'aggiunta di quantità di polisolfuro assai minori che operando a caldo.

Tuttavia la differenza fra acetone e alcool etilico è solo qualitativa, poichè sperimentando a temperature molto basse (-80°), si ha anche in acetone solo la colorazione gialla, che però assai prima di 0° si trasforma in azzurro verdastro. In ogni caso per quantità relativamente grandi di polisolfuro si finisce sempre per avere una soluzione di color giallo, più o meno intenso; lasciando all'aria le varie soluzioni si ha infine un liquido scolorito, con separazione di zolfo, e ciò più presto, naturalmente, per le soluzioni verdi che per le gialle. Abbiamo anche fatto delle esperienze in presenza

dei possibili prodotti di scissione del polisolfuro, ed abbiamo trovato che l'acetone saturato d'idrogeno solforato o di zolfo, col polisolfuro di potassio dà una colorazione assai meno vivace; inoltre il solfidrato di potassio che non colora da solo l'acetone, dà invece la colorazione azzurra con l'acetone saturo di zolfo, ed aggiunto in precedenza all'acetone esalta la colorazione col polisolfuro.

È poi degno di attenzione il fatto che queste colorazioni non si manifestano sbattendo una soluzione di polisolfuro con il benzolo o il toluolo, ed anzi un'aggiunta di questi solventi fa virare al giallo la colorazione dell'acetone reso azzurro col polisolfuro, come se non vi fosse relazione fra lo *solfio* bleu di Caraves-Gil e quello di Orloff, che a sua volta, assume il colore dello zolfo ordinario per aggiunta di alcool o di acetone.

Abbiamo pure voluto esaminare se la formazione dello zolfo di Wöhler, con cloruro ferrico ed idrogeno solforato, avvenisse meglio in soluzione di acetone o di alcool, ma invece non abbiamo accertato che una colorazione bruna fugace dovuta a formazione momentanea di solfuro, che può ottenersi precipitato in fiocchi operando a -80° . E però nemmeno con queste esperienze si può stabilire una vera corrispondenza fra la colorazione azzurra del Wöhler e la reazione di Caraves-Gil. Continuando i nostri studi su questa ultima reazione non abbiamo giudicato inopportuno esaminare il comportamento di altri solventi, e siamo giunti così alla osservazione interessante che si tratta di un fenomeno affatto generale, che presenta notevoli relazioni colla natura dei solventi stessi, secondo che stiamo per esporre.

Ecco anzitutto i fatti sperimentali. L'acetone, l'alcool amilico, la dicloridina, il fenolo, l'ossido di etilene, non danno altra colorazione che quella gialla dei polisolfuri.

L'alcool isopropilico dà, sebbene meno vivace, la stessa colorazione dell'alcool etilico, colla differenza che le prime gocce di polisolfuro danno giallo, e il verde si manifesta solo colle successive; all'ebollizione però si ha verde sin da principio.

L'alcool isobutilico dà la colorazione soltanto a caldo. Esso perciò nella serie degli alcoli, rappresenta il limite tra quelli che danno e quelli che non danno la colorazione.

La glicerina a 31° B. a temperatura ordinaria dà solo la colorazione gialla, ma a $120-130^{\circ}$ comparisce il colore verde-azzurro che aumenta coll'aumentare della temperatura.

La piridina con polisolfuro dà colorazione verde, o giallo-bruna con maggior quantità di polisolfuro, ma la colorazione bruna, specie quando si impedisce l'accesso dell'aria, si mantiene assai più lungamente che nel caso dell'acetone. Quando la piridina è stata prima saturata d'idrogeno solforato, con le prime gocce di polisolfuro si colora in giallo, poscia in verde, ma meno intensamente che col solvente puro.

L'allilammina dà la colorazione verde, la quale è anzi particolarmente resistente all'ebollizione; solo si osserva che le prime gocce del polisolfuro danno soltanto colorazione gialla. Similmente si comporta l'etilammina, e per l'una e per l'altra la colorazione cresce per l'aggiunta di poca acqua.

L'aggiunta di acqua, invece, in quantità notevole diminuisce l'intensità della colorazione con tutti i solventi.

Da tutti questi saggi preliminari (e ci siamo per ora contentati di un esame superficiale a causa dello scopo di questo primo lavoro, destinato soprattutto a una orientazione generale sull'argomento), emerge chiara la conclusione che i fenomeni osservati pel primo da Caraves-Gil sono indubbiamente dovuti a una dissociazione speciale, ma limitata, del polisolfuro alcalino.

Anzitutto è da osservare che la colorazione bleu o verde (miscela di bleu + giallo) è presentata solo da solventi miscibili all'acqua, che mostrano con ciò la loro analogia con questo solvente, dissociante per eccellenza, come del resto la forza dissociante dell'alcool etilico, propilico, piridina e ammine alifatiche in generale risulta anche dai dati ebullioscopici, dalle misure di conducibilità, ecc. Inoltre che trattisi di una dissociazione che, come quasi tutte le dissociazioni, progredisce coll'aumentare della temperatura, è provato dal fatto che riscaldando sufficientemente si può provocare la manifestazione del colore bleu anche in quei solventi, come la glicerina, che non la danno a temperatura ordinaria, come inversamente un forte raffreddamento fa scomparire il bleu anche dall'acetone che a temperatura ordinaria lo manifesta con maggiore facilità di qualunque altro.

E alle stesse conclusioni porta il fatto che la presenza di H_2S o di zolfo, possibili prodotti di dissociazione del polisolfuro, ne ostacolano la colorazione, mentre essa è favorita, nel caso delle ammine e della piridina, da una certa percentuale di acqua, il solvente più dissociante, che del resto deve intervenire direttamente nella decomposizione, dando luogo alla formazione di alcali caustico.

Abbiamo detto che d'altra parte la decomposizione del polisolfuro per dare luogo alla nota colorazione deve essere limitata, e non completa. Ciò si arguisce, fra altro, dal fatto che colorazioni forti e assai persistenti sono date da quei solventi, come la piridina, etilammina, allilammina, che per essere di natura basica possono formare composti salini coll'acido persolfidrico, e che appunto il solvente più dissociante, l'acqua, non manifesta nessuna colorazione speciale mentre fra gli alcoli quello che più le si avvicina, il metilico, dà appena all'ebollizione un gialloverdastro colle prime gocce di polisolfuro, e per poco che la temperatura si abbassi, o si aggiunga altro polisolfuro, dà soltanto giallo. Ricorderemo a questo proposito che secondo Küster e Heberlein (*Z. anorg. ch.*, 43, 71) il pentasolfuro potassico K_2S_5 in soluzione

acquosa diluita è idrolizzato con formazione di KHO per circa il 5,7 % a temperatura ordinaria (25°). Supponendo che la colorazione del Caraves-Gil sia dovuta a una idrolisi di questo genere, con liberazione di quantità rilevante di acido polisolfidrico (¹), abbiamo voluto esaminare il comportamento, coi solventi, dell'acido polisolfidrico, preparato versando un pentasolfuro alcalino in un eccesso di acido cloridrico; ma in nessun caso si ottiene una qualsiasi colorazione, ma tutti lo decompongono in idrogeno solforato e zolfo ordinario, e con particolare rapidità la piridina; meno rapidamente l'acetone e l'alcool; nel solfuro di carbonio e nel toluene invece sembra che si scioglia inalterato (²).

Anche questo ultimo fatto, che l'acido polisolfidrico libero non è solubile inalterato nei solventi che meglio danno la reazione di Caraves-Gil, mostra che essa non può essere dovuta a una decomposizione totale del polisolfuro alcalino, ma è propria di un termine intermedio che per ora non si può meglio definire, e la cui preparazione allo stato libero è assai problematica.

Se è così, da questi nostri saggi, definita la natura generale della reazione di Caraves-Gil, noi non pretendiamo certo di averla schiarita in tutti i suoi particolari; ulteriori studi sono a ciò necessari.

Dal sin qui riportato non emerge infatti che la reazione di Caraves-Gil stia in una relazione semplice e diretta con una determinata proprietà dei solventi studiati, ma ciò non deve sorprendere, ed è anzi una quasi necessaria conseguenza dell'interpretazione che proponiamo. Da una parte, infatti, il solvente deve provocare una certa decomposizione o dissociazione del polisolfuro alcalino, mentre questa, d'altronde, non deve essere così spinta da dar luogo alla formazione di acido polisolfidrico libero, instabile; e i due processi, l'uno proprio di un elettrolito forte (polisolfuro alcalino), l'altro di una sostanza neutra (acido polisolfidrico), devono essere sotto la dipendenza di proprietà affatto diverse del mezzo ambiente. Ciò che però ci sembra risultare con assoluta chiarezza è che la reazione in questione non può attribuirsi alla liberazione di zolfo in un particolare stato allotropico.

E un'altra osservazione abbiamo voluto fare a questo proposito. Müller e Nowakowski (Ber. 38, 3779) facendo passare una corrente di 220 Volta fra un anodo di filo di platino, e un catodo dello stesso metallo, ricoperto parzialmente di zolfo e immersi nell'acqua distillata, hanno ottenuto una sospensione lattiginosa che dicono dovuta a zolfo colloide. Noi abbiamo ripe-

(¹) Ci serviamo di questa espressione generica, perchè, come è noto, la chimica dei composti dello zolfo coll'idrogeno è tutt'altro che completa, e non si sa se le sostanze più ricche di zolfo sono composti definiti, o soluzioni di zolfo nei termini inferiori.

(²) Questa ultima proprietà non ha nulla di particolare; essa concorda bene colla natura quasi neutra del cosiddetto acido polisolfidrico, che è insolubile nell'acqua e scioglie facilmente lo zolfo.

tuto le loro esperienze in seno all'alcool etilico, o all'acetone, o alla piridina, se a sorte si formasse così una colorazione azzurra; ma non abbiamo potuto osservare nulla di questo genere, argomento di più per asserire che non è allo zolfo libero che tale colorazione è dovuta.

Allo scopo di raccogliere sempre più materiale per la risoluzione del problema di cui ci occupiamo, abbiamo creduto interessante di esaminare lo spettro di assorbimento di tutte queste soluzioni colorate, anche in confronto degli altri composti solforati azzurri. Gli spettri osservati si trovano riuniti in una tavola, e senza per ora esaminarli uno ad uno, possiamo dedurne che gli spettri dei polisolfuri nei solventi organici se non possono dirsi identici, presentano la più grande somiglianza non solo fra loro, ma anche con lo spettro del solfocianato potassico fuso, e con quello dello zolfo sciolto in anidride solforica, soprattutto nella porzione della banda centrale di assorbimento.

Il problema di una modificazione allotropica dello zolfo, diversa da quelle conosciute e colorata in azzurro, abbiamo voluto esaminarlo anche da un altro punto di vista.

È noto che la densità del vapore dello zolfo conduce, alla temperatura di 450°, ad ammettere le molecole S_8 ⁽¹⁾, ma che operando oltre 1000° si ha la molecola S_2 e anche minore, cioè $S_{1,4}$ verso 1900°-2000°. Ma tanto Biltz e Meyer che giunsero a 1700°, quanto Nernst, che si spinse sino a 2000°, hanno operato in vasi di porcellana ⁽²⁾ o di iridio ⁽³⁾, cosicchè non è stato possibile vedere il colore del vapore a quell'alta temperatura. Noi abbiamo voluto fare delle esperienze in proposito, operando in recipienti di quarzo e riscaldando con un cannello a gaz alimentato da ossigeno, in guisa da avere una temperatura alla quale si rammollisce il quarzo, e che perciò non è inferiore a 1400°.

In queste condizioni lo zolfo dà prima un vapore fortemente colorato in giallo rossastro, come l'ipoazotide; ma poi il vapore dello zolfo diviene sempre più chiaro, quasi incolore, e finalmente alla più alta temperatura si vede nettamente nell'interno del palloncino ove si fa l'esperienza una colorazione di un magnifico azzurro pallido, assai caratteristica; lasciando raffreddare il vapore diventa daccapo incolore. L'andamento del fenomeno piuttosto che far credere che il vapore di zolfo abbia ad alta temperatura un colore proprio azzurro, rende più probabile la supposizione che per l'alta temperatura esso divenga luminoso, e dia una luminescenza azzurra analogamente

⁽¹⁾ Ricordiamo però che questo peso molecolare S_8 secondo i recenti studi è da considerarsi come un valore medio, il vapore di zolfo essendo costituito da molecole S_2 e molecole S_8 in equilibrio tra loro.

⁽²⁾ Biltz e Meyer, Z. ph. Ch., 4, 266.

⁽³⁾ Nernst, Z. f. Elektroch., 9, 626.

a quanto fanno altri gas pesanti, per es. jodio. Siccome l'esperienza era disposta in modo da non escludere l'accesso dell'aria, ci è sorto il dubbio che il colore azzurro fosse dovuto alla combustione dello zolfo, ma questa supposizione è contraddetta dalla riflessione che, se così fosse, il colore dovrebbe manifestarsi assai prima e non mantenersi, in considerazione della facile combustibilità dello zolfo.

Abbiamo fatto delle esperienze operando in atmosfera di CO_2 e SO_2 ed abbiamo constatato che nel primo caso comparisce sempre la luminescenza azzurra, nel secondo non si osserva più. Lo studio di questo fenomeno non abbiamo potuto continuarlo perchè il solo recipiente di quarzo di cui disponevamo è andato a male; però lo riprenderemo fra breve in migliori condizioni.

Ecco ora le nostre osservazioni sul solfocianato potassico.

Esso si fonde a $172^{\circ},3$ se puro, cioè ricristallizzato dall'alcool a 95° ; quello del commercio fonde un poco più basso, cioè a $169^{\circ},7$: allo stato di fusione costituisce un liquido perfettamente mobile ed incolore che soltanto alla temperatura di 430° comincia a colorarsi in azzurro; il colore, mantenendolo a questa temperatura, diventa mano mano più intenso e dopo un quarto d'ora, è indaco così intenso da sembrare opaco. Per il raffreddamento il colore si mantiene e solo verso 300° comincia a schiarire; lo scoloramento è più rapido verso 200° , ma ha luogo soprattutto nelle vicinanze del punto di solidificazione.

Abbiamo voluto anche provare se raffreddando rapidissimamente il solfocianato fuso si potesse mantenere stabilmente la colorazione bleu, ma anche versando il liquido intensamente colorato nell'aria liquida non si ha che del sale bianco.

Dopo la fusione e lo scaldamento anche protratto per $\frac{3}{4}$ d'ora il solfocianato è solo pochissimo alterato; infatti il suo punto di fusione fu riscontrato essere a 171° .

Se il liquido azzurro si continua a riscaldare oltre i 500° , si trasforma in un liquido opaco rosso incandescente, che sembra della ghisa fusa, e che raffreddandosi diventa subito azzurro. Anche, a questa elevata temperatura, alla quale il vetro della provetta comincia a colorare in giallo la fiamma, non si ha sensibile separazione di zolfo libero ⁽¹⁾, il solfocianato però si altera e per il raffreddamento resta colorato in giallo.

Il solfocianato riscaldato ancora a temperatura più elevata in un crogiuolo di porcellana, o in un pallone di quarzo, subisce come una specie di ebollizione, e svolge un gaz infiammabile senza che si sublimi quantità apprezzabile di zolfo; il residuo contiene cianuro e solfuro alcalino.

⁽¹⁾ Ricordiamo però che, secondo le osservazioni di Milbauer, dopo prolungato riscaldamento in corrente di H_2 la perdita di zolfo può sicuramente essere accertata.

Se lo scaldamento del solfocianato si fa in una navicella di porcellana ed in corrente di ossigeno, mantenendolo per circa un'ora a 400°, cioè prima che si manifesti il colore azzurro, subisce perdita di peso (si riduce a 99,4 % del peso primitivo) ed il residuo contiene un poco di solfato, ma non polisolfuro. A temperatura più elevata, cioè quando comincia a colorarsi in azzurro, il suo peso si riduce al 95 % in un quarto d'ora, ed allora oltre al solfato si forma del polisolfuro.

Il solfocianato fuso riscaldato alla temperatura in cui comincia a diventar rosso, brucia rapidamente in corrente di ossigeno con fiamma e proiezioni incandescenti, ed il residuo contiene solo solfato.

Questo comportamento non è limitato al solo solfocianato potassico, ma sembra essere proprio di tutti i solfocianati alcalini, non però degli alcalinoterosi. Abbiamo infatti osservato che il solfocianato di sodio puro, che fonde a 287°, per lo scaldamento presenta gli stessi fenomeni di quello di potassio.

Il solfocianato baritico che fonde a temperatura più elevata e non determinabile col nostro termometro, per ulteriore scaldamento non si colora in azzurro, ma diventa giallo alterandosi notevolmente, talchè resta giallo anche dopo il raffreddamento, si scioglie in acqua dando una soluzione pure gialla, che depone zolfo per l'azione degli acidi, con sviluppo di H_2S , fenomeni tutti questi che accennano a una decomposizione profonda con formazione di polisolfuri.

Si è voluta anche studiare l'influenza di vari sali sul coloramento azzurro del solfocianato.

L'*acetato potassico* fuso ed il solfocianato sono liquidi miscibili, che presentano un punto eutectico a 123°. Verso 300° però il miscuglio si decompone ed annerisce senza accenno a colorazione azzurra.

Con l'*idrato potassico* si ha sviluppo di ammoniaca e formazione di polisolfuro, ciò che contraddice l'osservazione di Orloff che il solfocianato si colora in azzurro anche in presenza d'idrato potassico.

Il *cianuro di potassio* si scioglie facilmente nel solfocianato oltre i 400°, poco a temperatura più bassa, e presenta un punto eutectico a 150° circa. Il miscuglio mantenuto a 400-450° per circa tre quarti d'ora non si colora in azzurro, ma diventa giallo, e riscaldato sino alla temperatura del ramollimento del vetro non diventa incandescente.

Il *joduro potassico* è poco solubile nel solfocianato fuso a temperatura bassa, molto di più a temperatura elevata, e presenta un punto eutectico a 160°. Verso i 350° il miscuglio comincia a colorarsi in azzurro, ma la colorazione è intensa solo a 450°. Alla temperatura di ramollimento del vetro non è luminescente. Pel raffreddamento si scolora verso i 200°.

Il *bromuro potassico* si comporta come l'*joduro*. Il punto eutectico è situato a 160°,3. Il colore azzurro comincia a 350°, ed è intenso oltre i 500.

Il *cloruro potassico* presenta un punto eutectico a 165°. Il colore azzurro si manifesta verso 350°, ed è intenso a 500°. Scompare a 250-200°.

Il *fluoruro potassico* presenta il punto eutectico a 155°; si colora in azzurro verso 420°.

Il *solfocianato di bario* aggiunto al solfocianato potassico presenta il punto eutectico a 155°, ingiallisce poco dopo, poi compare verso 330° l'azzurro che è intenso oltre i 500°.

Abbiamo anche esaminato il comportamento al calore del solo cianuro potassico. Non solo, come era da prevedersi, non si colora in azzurro, ma neanche presenta la luminescenza ad alta temperatura. Facendo cadere dello zolfo sul cianuro fuso si ha combinazione con forte innalzamento di temperatura e la massa presenta una graziosa colorazione azzurra, e rossa nei punti più caldi, dovuta al solfocianato formatosi.

Abbiamo anche esaminato il comportamento del solfocianato potassico fuso con vari ossisali.

Dalla Memoria di Milbauer si deduce che il cianato potassico non ostacola la produzione del colore bleu.

Il solfato potassico, che è solubile nel solfocianato assai meno dei corrispondenti sali aloidi, non ne ostacola la colorazione bleu, nè vi reagisce sensibilmente. Lo stesso fa il metafosfato, che vi è anche meno solubile; ma sembra che la colorazione bleu si manifesti in questo caso solo a temperatura più elevata, mentre non si riuscì a osservare la incandescenza rossa che è così intensa pel solfocianato puro.

Del solfocianato potassico fuso abbiamo esaminato lo spettro di assorbimento (v. tavola) e risulta che esso è nel complesso della stessa natura di quello fornito dalle soluzioni azzurre o verdi che si hanno facendo gocciare polisolfuro sodico nei vari solventi organici.

Per quanto riguarda il colore azzurro del sesquiossido di zolfo, non abbiamo istituito finora esperienze speciali, e ci siamo limitati ad esaminare lo spettro della soluzione azzurra di zolfo in acido solforico di Nordhausen. Come risulta dalla tavola esso è dello stesso tipo di quello del solfocianato e delle soluzioni azzurre di Caraves-Gil.

Aggiungiamo poche parole a spiegazione delle tabelle degli spettri di assorbimento.

Per rappresentare i risultati ottenuti ci siamo attenuti all'antico, semplice sistema di riportare sulle ascisse le lunghezze di onda, e sulle ordinate la concentrazione o lo spessore della soluzione assorbente. Se allora si uniscono tra loro i punti corrispondenti alle lunghezze di onda per cui comincia a osservarsi assorbimento per ogni data concentrazione si ottiene una curva, il cui aspetto definisce abbastanza bene il tipo dello spettro. Questo modo di rappresentazione in seguito a recenti modificazioni (Hartley) è stato reso su-

scettibile di notevole precisione, ma nel nostro caso, avendo che fare con sostanze coloranti di cui, non che la concentrazione, non è neppur nota la natura, e di cui inoltre la quantità varia più o meno rapidamente col tempo (come lo prova ad esempio lo scolorarsi delle soluzioni di Caraves-Gil) bisognava necessariamente contentarsi dei risultati qualitativi. E valore solo qualitativo deve attribuirsi a tutte le figure qui riportate.

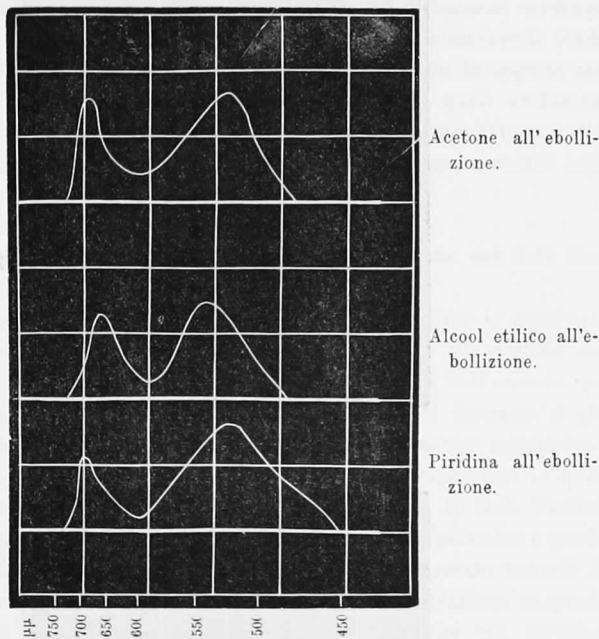
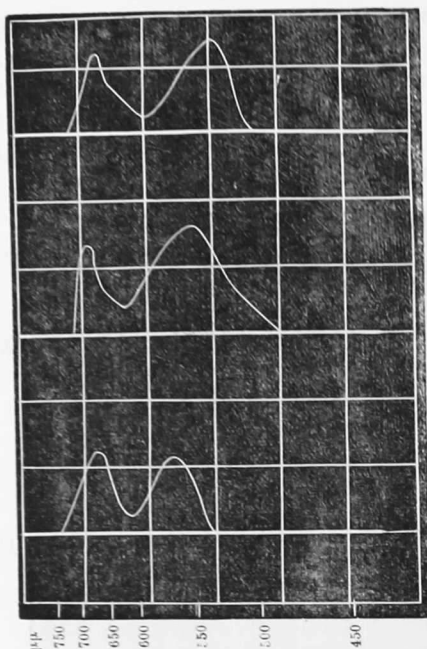


Fig. 1.

Le ascisse sono riferite alla graduazione empirica dello spettroscopio, ma al posto della graduazione si sono riportate le lunghezze di onda corrispondenti, determinate al solito modo mediante l'esame dello spettro del sole e dei metalli alcalini, onde permettere di risalire ai valori assoluti.

In quanto ai composti organici azzurri dello zolfo fra i quali accenneremo il metilfeniltiochetone e composti analoghi, il bleu di metilene, i composti del tiofene, abbiamo soltanto osservato lo spettro dell'indofenina, ma abbiamo trovato che esso non ha analogia con quelli sopradescritti.

Con le osservazioni che abbiamo descritto in questa Nota non abbiamo certo portato alcun contributo essenziale al problema di trovare la causa del colore azzurro dello zolfo (?) e di taluni dei suoi composti, ma solo abbiamo voluto meglio determinare e precisare le condizioni in cui questo colore si manifesta, come punto di partenza di altri e più diretti studi che abbiamo in corso.

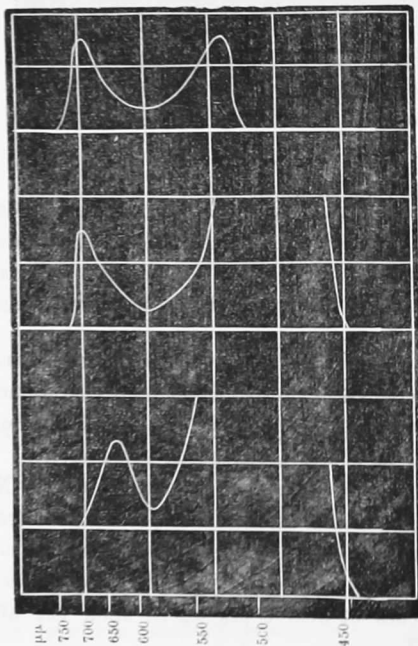


Alcool propilico all'ebollizione.

Allilamina all'ebollizione.

Etilamina a 0°

Fig. 2.



Glicerina a 160-180°

Solfocianato potassico fuso a temperature crescenti

Soluzione di zolfo in acido di Nordhausen (strati di spessore crescente).

Fig. 3.