

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Analisi:

Sost. gr. 0,4683; CO₂ gr. 1,2612; H₂O gr. 0,2955.

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₃₂ N ₂ O ₂
C.	73,43	73,54
H.	7,01	7,09

L'etere metilico dell'm. xilolazoengenol si presenta come una polvere rosso-mattone costituita da minuti cristallini. Agitato con una soluzione di potassa si colora lentamente in rosso a temperatura ordinaria, più rapidamente alla ebollizione. La soluzione ottenuta, filtrata ed acidificata con acido cloridrico diluito si decolora, mentre si ha un leggero precipitato oleoso che per la piccola quantità non potei riconoscere se era o no l'azoeugenolo primitivo.

Chimica. — *Sopra gli idrati del solfuro di sodio.* Nota di N. PARRAVANO e M. FORNAINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Il più conosciuto degli idrati del solfuro di sodio è il noveidrato ⁽¹⁾. Si trova fatto cenno anche di idrati con 6, 5 1/2, 5 e 4 1/2 H₂O, ma le notizie che se ne hanno sono molto scarse e spesso contraddittorie.

Finger ⁽²⁾, mettendo a cristallizzare una soluzione di soda per la quale aveva fatto passare idrogeno solforato, ottenne per primo un composto con meno acqua del noveidrato, e ad esso attribuì la composizione dell'esaidrato. Sabatier ⁽³⁾ ripeté la preparazione, ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda, e chiamò invece pentaidrato il sale ottenuto. In seguito Böttger ⁽⁴⁾ ha indicato la preparazione del cinqueidrato da una soluzione alcoolica di soda; ma i risultati analitici che egli riporta, come pure quelli che riporta Sabatier, si avvicinano più alla composizione di un 5 1/2 anziché a quella del 5 idrato. Göttig ⁽⁵⁾, che si è occupato per ultimo dei gradi di idratazione del solfuro di sodio, ha asserito l'esistenza di idrati con 6, 5 1/2 e 5 H₂O ottenibili da soluzioni di soda in alcool di diverse concentrazioni.

Del 4 1/2 idrato si sa soltanto ⁽⁶⁾ che si forma per disidratazione del noveidrato nel vuoto sopra acido solforico.

Ultimo nella serie viene il solfuro anidro: il più puro ottenuto è quello di Sabatier che contiene 96,5% di Na₂S.

⁽¹⁾ Dammer II, 2, 148.

⁽²⁾ Pogg. Ann., 128, 635.

⁽³⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 22, 15.

⁽⁴⁾ Lieb. Ann. 223, 335.

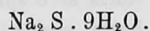
⁽⁵⁾ Prakt. [2] 34, 229.

⁽⁶⁾ Sabatier, loc. cit.

Appare giustificato perciò il desiderio di accrescere le nostre conoscenze sugli idrati del solfuro di sodio, per poterne anche definire con lo studio sistematico gli stati di equilibrio.

Questo studio sistematico presenta difficoltà che aumentano col crescere della temperatura per l'attacco del vetro da parte del solfuro, il quale attacco può alterare i risultati e renderli poco attendibili; ma le ricerche che per ora esponiamo si limitano ad un intervallo di temperatura in cui questo inconveniente non è a prendersi in considerazione. Noi abbiamo compiuto e riferiamo le ricerche che riguardano i limiti di esistenza e le condizioni di stabilità degli idrati con 9, 6 e $5\frac{1}{2}$ H₂O, in un intervallo di temperatura che va da -10° a $+94^{\circ}$.

Come vedremo, le proprietà di questi idrati, quali si deducono dal diagramma che abbiamo stabilito, oltre a presentare interessanti caratteristiche teoriche, ci indicano i metodi razionali di preparazione degli idrati con 6 e $5\frac{1}{2}$ H₂O, e ci danno anche spiegazione dei risultati differenti dei diversi autori.



Si ottiene in prismi ed ottaedri quadratici voluminosi per cristallizzazione delle soluzioni a temperatura ordinaria. La sua soluzione satura congela a -10° nel criodrato il quale contiene il 9,34 % di solfuro anidro.

Agitato in termostato con acqua ha dato questa serie di soluzioni sature:

<i>t</i>	Na ₂ S %
10°	13,36
15	14,36
18	15,30
22	16,20
28	17,73
32	19,09
37	20,98
45	24,19

Le concentrazioni delle soluzioni sono espresse in sale anidro in 100 grammi di soluzione.

Per le determinazioni di solubilità ci siamo serviti di un termostato che poteva mantenersi a temperatura costante per mezzo di un termoregolatore a mercurio. Il termostato era fornito di apparecchio di rotazione per agitare il recipiente con la soluzione. Il sale veniva agitato con acqua dentro pesafiltri tappati con paraffina, oppure in tubi chiusi alla lampada. L'agitazione veniva prolungata per 8-9 ore; dopo 5-6 ore si faceva la prima pipettazione, e successivamente dopo 7-8 ore si esaminavano le altre prove.

Lo zolfo è stato dosato iodometricamente. Il sodio, quando è stato determinato, è stato dosato come solfato. Però, specie nelle determinazioni

di solubilità, il più delle volte abbiamo dosato iodometricamente lo zolfo, e da esso siamo risaliti al solfuro anidro.

Scaldando il noveidrato si ha un liquido che tiene in sospensione una quantità abbondante di cristalli di aspetto diverso da quelli del noveidrato. Per determinare questa temperatura di trasformazione scaldammo il sale in un tubo da saggio a bagno d'acqua. Nel sale erano immersi agitatore e termometro, e durante tutto il riscaldamento per la provetta passava una forte corrente di idrogeno. Il termometro sale continuamente finchè a 48°,9 la salita si arresta. Si vede il sale fondere lentamente mentre sul fondo del liquido si depositano cristalli di aspetto differente. Continuando a scaldare, verso 80° la fusione è completa. Se si lascia raffreddare il sale fuso, il termometro non si ferma più a 48°,9, ma la temperatura può continuare a discendere notevolmente al di sotto. Si ha così un notevole ritardo nella ritrasformazione dell'idrato inferiore stabile alle temperature superiori in quello con 9H₂O stabile al di sotto di 48°,9. Questo ritardo può essere più o meno rilevante; qualche volta si è spinto fin verso i 42°. L'aggiunta di un cristallino di noveidrato basta però a interrompere lo stato labile di equilibrio: il termometro risale allora rapidamente e resta buon tempo fermo attorno a 47°-48°.

Per stabilire quale fosse il prodotto della trasformazione, si fuse il noveidrato in termostato a temperatura superiore a 49°, e si raccolsero e analizzarono i cristalli risultanti, i quali dimostrarono avere la composizione del 5 1/2 idrato. Perciò a 48°,9 il noveidrato si trasforma in 5 1/2 idrato.

Na₂S. 6H₂O

Noi lo abbiamo ottenuto agevolmente nelle due maniere seguenti: da una soluzione di soda in alcool al 75 % facendovi gorgogliare una corrente di idrogeno solforato, con che il liquido si riscalda fin verso 42°-44° e si trasforma in una pappa di fini aghi cristallini splendenti come la seta; oppure ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda. Nel secondo modo 30 gr. di soda si disciolgono in 100 di acqua; si riscalda la soluzione a 60°-65° e vi si discioglie una discreta quantità di solfuro noveidrato. Si filtra per lana di vetro e si lascia in riposo: quel che cristallizza nella quasi totalità della volte è esaidrato.

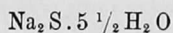
È stabile come fase solida al fondo di soluzioni sature da circa 48° in su; al di sotto di 48° si trasforma in noveidrato. Ha dato questa serie di soluzioni sature:

t	Na ₂ S %
50°	26,70
60	28,10
70	30,22
80	32,95
90	36,42

Le determinazioni di solubilità sono state fatte portando prima l'acqua alla temperatura del termostato, ed aggiungendo quindi ad essa tanto sale che ve ne fosse sempre in quantità sufficiente sul fondo.

Scaldato in tubo da saggio verso $91^{\circ},5$ si rammollisce in una massa pastosa che non dà una buona aderenza col termometro; in corrispondenza di questa modificazione nell'aspetto del sale si nota un arresto sensibile nell'ascesa della colonna di mercurio del termometro. A questa temperatura perciò l'esaidrato si trasforma.

La massa pastosa risultante è stata succhiata a caldo sopra un cono di platino; i cristalli avuti sono stati asciugati rapidissimamente fra carta ed hanno dimostrato all'analisi la composizione del $5\frac{1}{2}$ idrato. A $91^{\circ},5$ l'esaidrato si trasforma quindi in $5\frac{1}{2}$ idrato.



Come l'esaidrato anche il $5\frac{1}{2}$ idrato lo abbiamo preparato per due vie diverse: da una soluzione di soda in alcool al 95 % facendovi gorgogliare idrogeno solforato, e ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda. Questa però viene scaldata fin verso i 100° e in essa si discioglie una quantità di noveidrato molto maggiore di quando si prepara l'esaidrato. Perciò ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda possono aversi entrambi gli idrati con 6 e con $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; il formarsi dell'uno o dell'altro dipende dalla concentrazione della soluzione di solfuro che si fa cristallizzare: la soluzione più concentrata separa il $5\frac{1}{2}$ idrato. Vedremo che la posizione relativa di questi due idrati nel diagramma ci dà ragione perfettamente di questo comportamento.

Il $5\frac{1}{2}$ idrato è in aghi allungati trasparenti. Essi diventano però facilmente opachi non appena tirati fuori dalle acque madri.

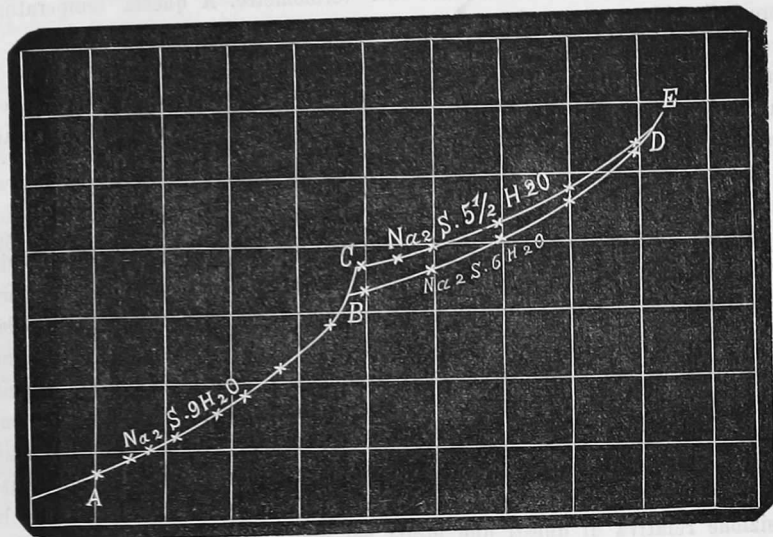
Le determinazioni di solubilità sono state fatte o agitando in termostato il noveidrato, il quale, come si è visto, a $48^{\circ},9$ si trasforma in $5\frac{1}{2}$ idrato, oppure, come per l'esaidrato, portando prima l'acqua alla temperatura del termostato, e poi aggiungendovi tanto sale che ne rimanesse sempre a sufficienza indisciolto.

t	$\text{Na}_2\text{S} \%$
50°	28,48
55	29,27
60	29,92
70	31,38
80	33,95
90	37,20

Il limite superiore di esistenza del $5\frac{1}{2}$ idrato è $94^{\circ},0$. Riscaldato come i precedenti in una provetta in corrente di idrogeno a 94° il termometro che vi è immerso si arresta, mentre il sale, fino allora secco, assume l'aspetto

di una massa pastosa. Questa è stata succhiata a caldo nel solito modo, ed i cristallini risultanti hanno dimostrato la composizione del 5 idrato. Perciò verso i 94° il 5 1/2 si trasforma in 5 idrato.

Le determinazioni di solubilità sopra riportate ci permettono di stabilire il seguente diagramma:



Il noveidrato può esistere come fase solida al fondo di soluzioni sature da -10° a $+48^{\circ},9$. A questa temperatura, in C, la curva del 5 1/2 taglia quella del noveidrato; e infatti il noveidrato a $48^{\circ},9$ si trasforma in 5 1/2 idrato. Però a una temperatura di poco inferiore, e cioè verso i 48° , in B, anche la curva del 6 taglia quella del 9 idrato; e quindi il noveidrato quando viene scaldato, anziché a $48^{\circ},9$ in 5 1/2 idrato, dovrebbe trasformarsi verso i 48° in esaidrato. Questa trasformazione invece non si verifica, ed il solfuro di sodio noveidrato offre perciò un esempio di ritardo in una trasformazione che si compie con assorbimento di calore.

Sono molto rari i casi di ritardo in trasformazioni di questo genere: non se ne conoscono nella fusione di composti omogenei, e se ne ha solo qualche esempio nelle trasformazioni di alcuni idrati più ricchi in altri più poveri di acqua. Il solfato di torio noveidrato ⁽¹⁾ e il solfato uranoso ottoidrato ⁽²⁾ possono esistere in equilibrio labile rispetto a idrati inferiori per un esteso intervallo di temperatura; e gli idrati $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$

⁽¹⁾ Roozeboom, Zeit. Phys. Ch. 5, 198.

⁽²⁾ Giolitti, Gazz. Chim., 35, II, 162.

$10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾, poco prima del punto di fusione, dovrebbero scindersi in un idrato meno ricco di acqua e soluzione, ma per il ritardo che può subire questa trasformazione si riesce ad osservare il punto di fusione normale di essi. Parimenti il solfuro di sodio noveidrato, poco prima del punto di trasformazione in $5\frac{1}{2}$ -idrato dovrebbe scindersi in esaidrato e soluzione; ma, per il ritardo che subisce questa trasformazione, si riesce ad osservare l'altra in $5\frac{1}{2}$ -idrato. Il ritardo si estende per circa un grado da 48° a $48,9$ lungo il tratto BC, e perciò i limiti dell'esistenza stabile del noveidrato sono inferiormente il punto criodratice a -10° , e superiormente 48° : da 48° a $48,9$ il noveidrato è labile rispetto all'esaidrato.

La curva dell'esaidrato è nel diagramma inferiore a quella del $5\frac{1}{2}$ idrato: perciò il primo è stabile fra 48° e $91,5$, e il secondo è labile da $48,9$ a $91,5$, e solo da $91,5$ a $94,0$ rappresenta la forma stabile. Però anche da $48,9$ a $91,5$ non può dirsi che il $5\frac{1}{2}$ -idrato sia propriamente labile di fronte al 6-idrato, data la differenza di solubilità abbastanza piccola, e dato il fatto che nelle determinazioni di solubilità il $5\frac{1}{2}$ idrato non si è mai alterato.

Il decorso molto avvicinato delle due curve per un lungo intervallo di temperatura porta con sè che in questo intervallo dalle soluzioni di solfuro può separarsi o l'uno o l'altro dei due idrati, e per determinare la precipitazione separata di ciascuno di essi occorre aver riguardo alla soprasaturazione che provoca la cristallizzazione dell'idrato più solubile. Infatti noi abbiamo preparato gli idrati con 6 e $5\frac{1}{2}$ H_2O allo stesso modo, ricristallizzando cioè il noveidrato da una soluzione di soda. Per avere l'uno o l'altro abbiamo solo variato la concentrazione della soluzione; dalla soluzione più concentrata si separa il $5\frac{1}{2}$ -idrato che è il più solubile.

Si spiega perciò a questo modo perchè Finger e Sabatier, facendo cristallizzare il solfuro da una soluzione di soda, giunsero a risultati diversi: le soluzioni che essi misero a cristallizzare erano diversamente concentrate e fornirono quindi all'uno il 6 idrato, e all'altro un composto che egli chiama cinqueidrato, ma del quale già in principio abbiamo fatto notare che le percentuali analitiche si avvicinano di preferenza alla composizione del $5\frac{1}{2}$ -idrato.

(1) Roozeboom, Rec. Pays Bas, VIII, 1; V. anche Z. Phys. Ch. 4, 36 e 40.