

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

2°. La completa resistenza di tali nitrosolfuri di fronte ai più energici riduttori, mentre d'altra parte essi sono sensibilissimi all'azione degli ossidanti, insieme alle altre particolarità su ricordate, fanno ritenere che in essi gli atomi di ferro trovinsi se non tutti, in massima parte, allo stato ferroso.

3°. I tre atomi di solfo contenuti nella molecola  $\text{Fe}^+(\text{NO})^2\text{S}^3\text{R}'$ , esistono allo stato di solfuro e secondo quanto finora si conosce si sarebbe inclinati a ritenerli tutti legati agli atomi di ferro.

Giova riflettere che siamo ancora ai principî dello studio dei sali di Roussin e le ricerche da noi compiute non sono che un modesto ed iniziale contributo intorno a tale questione. Noi crediamo che piuttosto di rivolgere l'attenzione e le ricerche soltanto sulla molecola dei nitrosolfuri convenga allargare in vari sensi le basi sperimentali, poichè altrimenti si correrebbe il rischio di rimanere in un circolo vizioso, soprattutto per il fatto che la molecola stessa demolendosi mette in libertà agenti facili ad essere ossidati a fianco di altri egualmente facili ad essere ridotti, donde la difficoltà di ricavare criteri sicuri e precisi.

Tuttavia, nonostante le difficoltà che presenta, lo studio dei sali di Roussin dovrà essere coltivato sempre con più lena poichè da esso potranno derivarsi nuovi e preziosi criteri circa la funzione di alcuni gruppi, intorno a cui regna ancora grande o completa incertezza. Come sprone a questo studio stanno le suggestive parole dettate dal sommo Mendelejeff nei suoi Grundlagen: « Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, die « noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit warscheinlich ein sehr « werthvolles Material zur Erforschung der Natur dieses Elementes abgeben « werden. Diese Verbindungen zeigen mit den gewöhnlichen salzartigen Ver- « bindungen der Mineralchemie eine so geringe Aehnlichkeit wie auch die or- « ganischen Kohlenstoffverbindungen, . . . . aber ihre Erforschung verspricht « die Entdeckung neuer Gebiete ».

Chimica. — *Sui persolfuri d'idrogeno* (1). Nota di G. BRUNI e A. BORGO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

#### I. PARTE STORICA.

Le nostre conoscenze intorno ai composti persolforati dell'idrogeno sono ancora assai incomplete, nonostante l'interesse teorico che queste sostanze presentano, sia in sè, sia per le loro relazioni coi polisolfuri metallici. Dai non numerosi lavori che si trovano nella letteratura chimica su questo argomento, non risulta nemmeno in modo sicuro se esista un solo o più persolfuri d'idrogeno.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

Le prime esperienze risalgono a Scheele (<sup>1</sup>), il quale osservò che decomponendo un polisolfuro con acido cloridrico, si separa un olio giallo insolubile nell'acqua.

I primi dati quantitativi sulla sua composizione si debbono a Berthollet, il quale gli assegna la formola  $H_3S_5$ .

Ricerche abbastanza estese si debbono a Thenard (<sup>2</sup>) il quale versa in acido cloridrico diluito il liquido che si ottiene bollendo a lungo zolfo con latte di calce e filtrando. Egli trova sempre nelle sue analisi più di quattro atomi di zolfo per una molecola di acido solfidrico, cioè composizioni corrispondenti a formole superiori ad  $H_2S_5$ . Tuttavia egli, guidato da considerazioni aprioristiche e cioè dall'analogia col perossido d'idrogeno, persiste nell'assegnare al persolfuro d'idrogeno la formola  $H_2S_2$ , ritenendo i liquidi più ricchi in zolfo come soluzioni di zolfo libero nel vero persolfuro. Che il suo modo di operare, leggermente modificato più tardi da Liebig (<sup>3</sup>), possa facilmente condurre a questo risultato, è chiaro; il suo liquido contiene infatti anche iposolfito, il quale, per trattamento coll'acido, dà zolfo, che si scioglie nel persolfuro contemporaneamente formato. Berthelot (<sup>4</sup>) osserva infatti che per preparare persolfuro puro è necessario partire da un polisolfuro alcalino preparato assolutamente fuori dal contatto dell'aria.

Ramsay (<sup>5</sup>) il quale operò pure col metodo di Thenard, ottenne persolfuri assai ricchi in zolfo, la cui formola empirica variava fra  $H_2S_7$  e  $H_2S_{10}$ . Egli tentò di distillare il prodotto, ma osservò che ciò non è possibile nemmeno a pressione assai ridotta.

Una serie di ricerche si deve quindi a P. Sabatier (<sup>6</sup>). Nella prima egli determinò il calore di scomposizione che trovò positivo: da esso si deduce che il persolfuro d'idrogeno è una sostanza endotermica. Nella seconda egli dice di aver potuto distillare il persolfuro a pressione ridotta da 40 a 100 millimetri di mercurio. In queste condizioni il persolfuro bollirebbe fra 60° e 85° e il liquido distillato avrebbe la composizione  $H_4S_5$ . L'autore inclina però verso l'opinione di Thenard, ed ammette cioè l'esistenza di un persolfuro  $H_2S_2$  contenente ancora disciolto zolfo libero. Nella terza Memoria studia le reazioni e le condizioni di scomposizione.

L'ultimo lavoro e nel tempo stesso il più esteso che si occupò del persolfuro di idrogeno fu eseguito da H. Rebs (<sup>7</sup>). Questo autore decomponeva polisolfuri di sodio, di potassio e di bario preparati assai accuratamente

(<sup>1</sup>) Von der Luft und dem Feuer, 153 (1777).

(<sup>2</sup>) Ann. chim. phys., 48, 79 (1831).

(<sup>3</sup>) Ann. Pharm., 2, 27 (1832); 18, 170 (1836)

(<sup>4</sup>) Ann. chim. phys. [3], 49, 450 (1857).

(<sup>5</sup>) Journ. chem. Soc. [2], 12, 857 (1874).

(<sup>6</sup>) Compt. rend. 91, 53 (1880); 100, 1346, 1585 (1885).

(<sup>7</sup>) Lieb. Ann., 246, 356 (1888).

evitando il contatto dell'aria ed aggiungendo ai solfuri neutri quantità calcolate di zolfo, in modo da avere successivamente il bi-, il tri-, il tetra- ed il penta-solfuro. Da qualunque di questi polisolfuri egli partisse, otteneva sempre un persolfuro d'idrogeno la cui composizione oscillava in limiti abbastanza ristretti intorno alla formola  $H_2S_5$ . Egli concluse quindi che questo solo persolfuro fosse capace di esistere.

Se abbastanza scarsi sono i lavori riferentisi al persolfuro d'idrogeno libero, molto numerosi sono invece quelli che si riferiscono ai suoi sali. Senza pretendere di riportarli qui tutti, accenneremo solo alcuni degli ultimi: Küster ed Heberlein <sup>(1)</sup> dalla solubilità dello zolfo nelle soluzioni di solfuro sodico deducono l'esistenza di equilibri complicati per diversi polisolfuri, fra i quali il tetrasolfuro si distingue per una maggiore stabilità. A risultati concordanti giunse più tardi Küster <sup>(2)</sup> mediante determinazioni di potenziale elettrico.

In genere sia per i polisolfuri alcalini, che per quelli alcalino terrosi, che per quelli di ammonio sembra che possano esistere tutti i diversi termini della serie  $R_2S_2$ ,  $R_2S_3$ , ecc., come individui chimici distinti. Pel sodio e pel potassio sembra che il limite massimo di solforazione sia  $R_2S_5$ . Che per i metalli alcalini a peso atomico superiore si possano avere polisolfuri più ricchi in zolfo è dimostrato da un importante lavoro di W. Biltz e Wilke-Dörfurt <sup>(3)</sup> i quali mediante l'esame delle curve di congelamento delle miscele di zolfo coi solfuri di rubidio e di cesio poterono provare in modo sicuro l'esistenza dei polisolfuri  $Rb_2S_2$ ,  $Rb_2S_3$ ,  $Rb_2S_4$ ,  $Rb_2S_5$  e  $Rb_2S_6$  e corrispondentemente pel cesio. Come assai giustamente osservano ciò non prova ancora che in altre condizioni non possano esistere composti anche più solforati. Per l'ammonio sembra infatti che tali composti possano esistere; sulla loro composizione si hanno però dati poco concordanti. Fritzsche <sup>(4)</sup> descrive il prodotto  $(NH_4)_2S_7$ , al quale Sabatier <sup>(5)</sup> attribuisce la formola  $(NH_4)_2S_8$ .

Più recentemente Bloxam <sup>(6)</sup> avrebbe ottenuto l'enneasolfuro  $(NH_4)_2S_9$  <sup>(7)</sup>.

Per analogia coi polijoduri, analogia che venne rilevata da parecchi autori, appare infatti verosimile che il massimo grado di solforazione che si possa aspettare sia  $R_2S_9$ .

<sup>(1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem., 43, 53 (1905).

<sup>(2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem., 44, 431 (1905).

<sup>(3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 48, 297 (1906).

<sup>(4)</sup> Journ. prakt. Chem. 24, 460 (1841).

<sup>(5)</sup> Compt. rend. 91. 52 (1880).

<sup>(6)</sup> Journ. chem. Soc., 67, 306 (1895).

<sup>(7)</sup> È strano che nella Chimie minérale del Moissan (vol. III, pp. 222-223) dove pure è citata la memoria del Bloxam non sia accennato questo interessante composto.

Accenneremo infine che Le Blanc <sup>(1)</sup> ha trovato che lo zolfo si scioglie catodicamente dando l'anione bivalente  $S_8''$ .

Un particolare interesse presentano i polisolfuri di basi organiche, di cui però pochissimi sono conosciuti. Il primo lavoro su questo argomento si deve ad A. W. Hofmann <sup>(2)</sup>. Egli, facendo agire una soluzione alcoolica di polisolfuro ammonico su una pure alcoolica di stricnina, ottenne un corpo ben cristallizzato che egli ritenne come un polisolfuro acido o persolfidato della formola  $(C_{21}H_{32}O_2N_2) \cdot H_2S_8$ . Verificò che per azione di acido solforico concentrato si ottiene un persolfuro di idrogeno che egli però non analizzò, ma a cui attribuì in base alla suddetta analisi del composto di stricnina la formola  $H_2S_8$ . E. Schmidt <sup>(3)</sup> il quale preparò lo stesso prodotto per azione dell'acido solfidrico ed ottenne pure un composto simile per la brucina, preferisce attribuire loro la formola  $(C_{21}H_{32}O_2N_2)_2 \cdot 3H_2S_2$  che per la composizione centesimale differisce assai poco dalla precedente.

Hofmann <sup>(4)</sup> ritornò più tardi sull'argomento e dimostrò che contrariamente alla sua prima opinione e a quella di Schmidt al composto di stricnina è più razionale assegnare la formola  $(C_{21}H_{32}O_2N_2)_2 \cdot H_2S_6$ , interpretandolo come il polisolfuro neutro di un persolfuro d'idrogeno  $H_2S_6$ .

È assai singolare come questi lavori di Hofmann siano riportati inesattamente nei trattati anche recenti. Così nel Moissan (vol. I, pp. 346-347), come nella nuova edizione del Gmelin-Kraut (vol. I, pag. 426-427), si cita solo la prima delle due Memorie e si dice che Hofmann ottenne un olio della composizione  $H_2S_8$ , mentre come si disse egli non analizzò mai il persolfuro libero; nello stesso equivoco caddero parecchi degli autori succitati come Rebs e Sabatier. Nessuno poi cita la seconda Memoria in cui egli rettifica la sua prima ipotesi.

Tutti questi lavori sui polisolfuri mentre portano argomenti per far prevedere la possibilità di varii persolfuri d'idrogeno, non dicono però nulla sulla esistenza reale di tali sostanze allo stato libero.

I lavori esistenti in quest'ultimo campo sono tutti più o meno antichi, risalendo almeno ad un ventennio; essi sono quindi stati eseguiti quando la chimica inorganica non disponeva ancora dei mezzi che le fornisce ora la chimica fisica, come in prima linea i metodi per la determinazione delle grandezze molecolari. Ci è quindi sembrato interessante di riprendere in esame la questione, applicandovi principalmente i metodi chimico-fisici.

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 11, 813 (1905).

<sup>(2)</sup> Bericthe 1, 81 (1868).

<sup>(3)</sup> Lieb. Ann. 180, 287 (1876).

<sup>(4)</sup> Berichte 10, 1087 (1877).

II. PARTE SPERIMENTALE.

1. *Preparazione, analisi e proprietà.*

Si sperimentarono i vari metodi proposti.

Facemmo anzitutto due preparazioni secondo il metodo di Rebs, sciogliendo cioè solfuro potassico puro « Kahlbaum » in alcool, aggiungendovi un eccesso di zolfo, scaldando a bagnomaria in tubo chiuso, cacciando l'alcool in corrente d'idrogeno, riprendendo con acqua e versando la soluzione filtrata in acido cloridrico diluito con due volumi d'acqua. L'olio separatosi veniva poi accuratamente seccato con cloruro di calcio fuso.

L'analisi si eseguiva pure col metodo di Rebs, che dà risultati esatti. Si scalda cioè il persolfuro in un palloncino prima pesato mantenendo una corrente d'idrogeno, si raccoglie l'idrogeno solforato in una bolla di Mohr con potassa e si ripesa il residuo di zolfo rimasto.

*Preparato 1.* Analizzato subito, diede:

$H_2S$  — 15,50; S — 84,62 % (1). Composizione empirica  $H_2S_{6,8}$ .

*Preparato 2.* Lasciato a sè per un paio di giorni, analizzato quando cominciava a deporre abbondanti cristalli di zolfo:

$H_2S$  — 10,84; S — 89,19 %. Composizione empirica  $H_2S_{9,7}$ .

Verificammo poi che non è necessario operare dapprima in soluzione alcoolica, ma che gli stessi risultati si ottengono anche operando addirittura in soluzione acquosa, sia in tubo chiuso, sia in un pallone in corrente d'idrogeno. Nelle preparazioni seguenti si usarono quantità pesate di zolfo. I prodotti si analizzarono appena essiccati, prima che avessero cominciato a deporre zolfo.

*Preparato 3.* Da 1 mol.  $K_2S$  + 2 atomi S:

$H_2S$  — 17,05; S — 83,17 %. Composizione empirica  $H_2S_{6,2}$ .

*Preparato 4.* Da 1 mol.  $K_2S$  + 4 at. S:

$H_2S$  — 18,97; S — 81,22 %. Composizione empirica  $H_2S_{5,5}$ .

*Preparato 5.* Proporzioni come sopra:

$H_2S$  — 15,98; S — 84,16 %. Composizione empirica  $H_2S_{6,6}$ .

*Preparato 6.* Da 1 mol.  $K_2S$  + 5 at. S:

$H_2S$  — 16,49; S — 84,08 %. Composizione empirica  $H_2S_{6,4}$ .

(1) S'intende qui come sempre lo zolfo in più dell'atomo dell'acido solfidrico.

*Preparato 7.* Da 1 mol.  $K_2S + 9$  at. S:

$H_2S - 17,42$ ; S — 82,64 % . Composizione empirica  $H_2S_{6,04}$ .

Si fecero poi alcune altre preparazioni adoperando, invece di solfuro potassico, solfuro di calcio puro di Kahlbaum.

*Preparato 8.* Da 1 mol.  $CaS + 2$  at. S:

$H_2S - 15,12$ ; S — 84,88 % . Composizione empirica  $H_2S_{6,8}$ .

*Preparato 9.* Da 1 mol.  $CaS + 9$  at. S:

$H_2S - 17,89$ ; S — 82,30 % . Composizione empirica  $H_2S_{5,8}$ .

Cercammo poscia di preparare liquidi più ricchi che fosse possibile in zolfo, sia sciogliendo zolfo cristallino in preparati già analizzati, sia lasciandoli a sè per tempo lungo finchè depositassero abbondantemente zolfo, decantando ed analizzando il liquido limpido.

*Preparato 10.* Dal preparato 9 per aggiunta di zolfo:

$H_2S - 11,59$ ; S — 88,73 % . Composizione empirica  $H_2S_{9,4}$ .

*Preparato 11.* Da persolfuro preparato col metodo di Rebs lasciato a sè per due settimane. Aveva depositato molto zolfo:

$H_2S - 8,28$ ; S — 91,97 % . Composizione empirica  $H_2S_{12,8}$ .

*Preparato 12.* Ottenuto come sopra:

$H_2S - 6,49$ ; S — 93,74 % . Composizione empirica  $H_2S_{16,4}$ .

Questo è, a quanto risulta, il persolfuro più ricco in zolfo preparato finora. Ramsay e Sabatier (loc. cit.) erano arrivati fino a  $H_2S_{10}$ .

Come risulta dalle esperienze ora riportate, noi possiamo confermare l'osservazione di Rebs che la quantità di zolfo aggiunta al solfuro alcalino, ossia la composizione del polisolfuro alcalino da cui si parte, non ha influenza sulla composizione del persolfuro d'idrogeno che si ottiene. Noi anzi non abbiamo mai potuto ottenere persolfuri così poveri in zolfo come quelli avuti da Rebs, nè di composizione così costante, non avendo mai potuto scendere al disotto di  $H_2S_{5,5}$ .

Quanto alla massima parte delle proprietà fisiche e chimiche possiamo confermare i dati degli autori precedenti. I persolfuri d'idrogeno sono liquidi limpidi, pesanti, più o meno colorati in giallo-chiaro, solubili in molti solventi organici anidri (benzolo, toluolo, cloroformio, solfuro di carbonio, ecc.).

Noi abbiamo tentato di averli allo stato solido cristallino per vedere se era possibile avere per questa via composti di composizione ben definita. Sottoponemmo a questo scopo persolfuri di diversa composizione sia puri, sia in soluzione concentrata nel toluolo a raffreddamento intenso mediante mi-

scoglio di anidride carbonica solida ed acetone ( $-82^{\circ}$ ), ma senza risultato. Dai liquidi puri non ottenemmo che masse assai viscosi, ma sempre plastiche ed amorfe ed anche dopo molto tempo non si aveva nessuna traccia di formazione di cristalli.

Fallito questo metodo di purificazione tentammo di ricorrere alla distillazione nel vuoto già usata da Sabatier (loc. cit.). Dobbiamo però dire che anche operando con persolfuro perfettamente dissecato, con ogni cura, e quantunque noi operassimo a pressioni da 2 a 3 mm., molto più basse cioè di quelle usate da Sabatier, noi non siamo riusciti ad avere una distillazione. Appena si fa il vuoto il liquido comincia subito a perdere abbondantemente idrogeno solforato e questa perdita continua sempre con forti sussulti senza che si abbia una vera e propria distillazione. I nostri risultati concordano in ciò con quelli di Ramsay (loc. cit.). Nel palloncino rimangono liquidi saturi di zolfo ed assai solforati, come i due seguenti:

*Preparato 13:*

$H_2S$  — 11,04; S — 89,07 % . Composizione empirica  $H_2S_{0,6}$ .

*Preparato 14:*

$H_2S$  — 8,26; S — 91,78 % . Composizione empirica  $H_2S_{1,8}$ .

## 2. Comportamento rispetto all'idrogeno solforato.

Noi abbiamo voluto vedere se per assorbimento di idrogeno solforato si potessero avere preparati più poveri in zolfo.

*Preparato 15.* A tale scopo abbiamo tenuto un persolfuro della composizione  $H_2S_{6,4}$  (preparato 6) per due ore a  $0^{\circ}$  in corrente di idrogeno solforato secco, facendo in modo che la corrente di gas lambisse la superficie del liquido. Non solo non siamo riusciti nel nostro intento, ma la corrente di gas ha favorito la eliminazione di idrogeno solforato dal liquido, ottenendosi un preparato ricchissimo in zolfo. L'analisi diede infatti i seguenti risultati:

$H_2S$  — 10,24; S — 89,93 % . Composizione empirica  $H_2S_{10,2}$ .

Pensammo allora di mescolare il persolfuro coll'idrogeno solforato liquido. A tale scopo, in un tubo a pareti robuste contenente persolfuro liquido, raffreddato mediante anidride carbonica e acetone, facemmo condensare idrogeno solforato. Osservammo tosto che il persolfuro non si scioglieva sensibilmente. Siccome tal fatto poteva attribuirsi alla grande viscosità che il persolfuro presenta a temperatura così bassa, chiudemmo il tubo alla lampada e lo portammo alla temperatura ambiente <sup>(1)</sup>. Con nostra sorpresa osservammo

<sup>(1)</sup> Si era in estate e questa temperatura poteva variare dai 25 ai 30 gradi.



che nonostante ripetuta agitazione si avevano sempre due strati ben distinti. Ripetemmo più volte l'operazione sempre con lo stesso risultato.

È dunque stabilito che l'idrogeno solforato liquido e il persolfuro d'idrogeno non sono miscibili. Il fatto è assai strano ed è, crediamo noi, il primo caso di due composti così strettamente analoghi che non si mescolino in tutti i rapporti.

Volemmo sperimentare se si abbia almeno una solubilità limitata. Dopo di aver raffreddato nuovamente a  $-80^{\circ}$  uno dei tubi, lo apriamo e decantato lo strato superiore lasciammo lentamente evaporare l'idrogeno solforato. 8 centimetri cubici di liquido lasciarono un residuo di grammi 0,55 di persolfuro, che analizzato approssimativamente diede numeri corrispondenti alla formula  $H_2S_5$ .

### 3. Determinazione dei pesi molecolari.

Poichè è evidente che i preparati sopra ottenuti sono costituiti in genere da soluzioni di zolfo in eccesso in persolfuri di composizione ancora ignota, restava ancora a risolvere la parte sostanziale del problema che ci eravamo posti, e cioè quali di questi persolfuri esistano come individui chimici ben definiti. Non essendo riusciti a separare tali composti nè per cristallizzazione nè per distillazione, non restava che ricorrere al metodo crioscopico per determinare quali molecole rimangano non scisse in soluzione.

Ecco come il metodo crioscopico può condurre a tale risultato: Si usi un solvente in cui lo zolfo si sciogla dando esattamente molecole  $S_8$  e vi sciogla un persolfuro di composizione empirica  $H_2S_x$ . Questo si scinderà in generale nella vera molecola del persolfuro, sia  $H_2S_y$ , più  $(x-y)S$  che resterà in soluzione allo stato di zolfo ottoatomico. Si avrà così per l'abbassamento di congelamento un coefficiente  $i = 1 + \frac{x-y}{8}$ . Sarà dunque facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in soluzione esistessero le molecole  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  od  $H_2S_7$ , o un miscuglio di queste. Resterà solo ad esaminare se la sensibilità del metodo sia sufficiente per decidere fra le varie formole.

Come solvente fu usato il bromoformio, che si presta benissimo sotto ogni rapporto. Esso scioglie infatti bene sia il persolfuro, sia lo zolfo, gela a temperatura assai comoda ( $+8^{\circ}$ ), dà soprafusioni piccole, è facile ad aversi puro ed anidro ed ha una costante di abbassamento assai alta ( $K = 144$ ), come fu determinato da Ampola e Manuelli (<sup>1</sup>), cosicchè permette determinazioni assai esatte.

Determinammo prima in esso la grandezza molecolare dello zolfo e tro-

(<sup>1</sup>) Gazz. Chim. 25, II, 76 (1896).

vammo che si hanno con sufficiente esattezza numeri corrispondenti alla formula  $S_8$  (1).

Eseguiamo quindi accurate esperienze colla maggior parte dei preparati sopra descritti. I risultati sono espressi nella tabella seguente:

Preparato	Composiz. empirica	Peso mol. trovato	Peso molecolare calcolato			Osservazioni
			per $H_2S_6+S_x$	per $H_2S_6+S_y$	per $H_2S_7+S_z$	
4	$H_2S_{5,5}$	184	168	—	—	per $H_2S_5+H_2S_6$ ; calc. 178
9	$H_2S_{5,8}$	197	168	—	—	per $H_2S_5+4H_2S_6$ " 188
7	$H_2S_{6,04}$	192	172	194,4	—	—
5	$H_2S_{6,6}$	194	178	198	—	—
1	$H_2S_{6,8}$	212	178	199	—	per $H_2S_6+4H_2S_7$ " 213
8	$H_2S_{6,8}$	207	179	200	—	" " " "
10	$H_2S_{9,4}$	230	196	213	233	—
13	$H_2S_{9,6}$	238	197	213	234	—
2	$H_2S_{9,7}$	223	197	214	233	—
11	$H_2S_{12,8}$	245	209	223	239	—
14	$H_2S_{12,8}$	248	209	223	239	—
12	$H_2S_{16,4}$	276	218	229	243	per $H_2S_6+S_{7,4}$ ; calc. 274. Soluzione leggermente torbida.

Come si vede, le nostre esperienze conducono alla conclusione che in soluzione possono esistere, secondo la composizione del liquido da cui si parte, differenti molecole e così  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  ed  $H_2S_7$ . Nei persolfuri più ricchi in zolfo sembra anzi che si possa avere la molecola  $H_2S_9$  (prep. 12); diamo questo risultato con qualche riserva perchè la soluzione relativa si era, per quanto leggermente, intorbidata, mentre tutte le altre erano rimaste perfettamente limpide.

Naturalmente non sarebbe possibile in base a queste esperienze dedurre se, ad es., si abbiano molecole  $H_2S_6$  o miscele in proporzioni uguali di  $H_2S_5$  ed  $H_2S_7$ . Siccome però esperienze succitate di molti autori e soprattutto quelle di Biltz dimostrano in modo sicuro che esistono effettivamente tutti i vari polisolfuri corrispondenti ai vari persolfuri d'idrogeno, così è più naturale ammettere l'esistenza come molecole intere dei vari termini succitati. Certo è ad ogni modo che si può escludere che avvengano scissioni in persolfuri inferiori ad  $H_2S_5$ .

(1) Per non eccedere nello spazio omettiamo i dettagli di queste e delle successive determinazioni crioscopiche dando solo i risultati. Questi dettagli come quelli delle analisi verranno poi pubblicati diffusamente nella Gazzetta Chimica.

Rimane a vedere, come si disse sopra, se il metodo sia abbastanza sensibile, ossia se la scelta fra le diverse formole dipenda da differenze nei punti di congelamento che non cadono nei limiti degli errori d'osservazione.

Diamo qui sotto un esempio per dimostrare che questo pericolo è assolutamente escluso:

Abbassamento osservato	Abbassamento crioscopico calcolato per		
	$H_2S_7 + S_8$	$H_2S_6 + S_8$	$H_2S_5 + S_8$
2° 11	2° 15	2° 36	2° 55

Si vede che le differenze fra gli abbassamenti richiesti dalle varie formole sono rispettivamente di 2 e rispettivamente di 4 decimi di grado, errori che sono assolutamente esclusi, poichè con un solvente come il bromoformio, tali errori non possono superare i 2 o 3 centesimi di grado.

#### 4. Polisolfuri di basi organiche.

Accenneremo brevemente ad alcune delle esperienze fatte su questo argomento. Abbiamo anzitutto preparato per altra via il persolfuro di stricnina di Hofmann (v. sopra), e cioè mescolando soluzioni benzoliche di persolfuro d'idrogeno di composizione  $H_2S_6$  con soluzione alcoolica di stricnina. Abbiamo ottenuto i cristalli giallo-aranciati aventi le stesse proprietà indicate da Hofmann. Analizzati, ottenemmo pure risultati corrispondenti alla formola  $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2S_6$ .

Verificammo che in opportune condizioni, e soprattutto raffreddando bene, altre basi organiche danno composti analoghi. Così isolammo allo stato di sufficiente purezza ed analizzammo il persolfuro di benzilammina che ha pure la composizione  $(C_7H_7N)_2H_2S_6$ . Torneremo in breve su questo argomento.

Osservammo pure che facendo condensare ammoniacca liquida sul persolfuro d'idrogeno si hanno dei bei cristalli rosso-aranciati di persolfuro ammonico, cristalli che ci riserviamo di studiare ulteriormente.

Diremo infine che abbiamo in corso ricerche sulla costituzione dei persolfuri alcalini, nelle quali applichiamo il metodo già usato con tanto successo da Stromholm<sup>(1)</sup> ed Abegg e Hamburger<sup>(2)</sup> nello studio dei polijoduri e cioè la determinazione del rapporto secondo cui si ripartisce lo zolfo fra le soluzioni acquose o metil-alcooliche sature dei polisolfuri stessi ed il solfuro di carbonio.

(<sup>1</sup>) Jour. prakt. Chem. 66, 423, 517 (1902); 67, 345 (1903).

(<sup>2</sup>) Zeitschr. Anorg. Chem., 50, 403 (1906).