

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica — *Sui composti solforati del nichelio e del cobalto* (1).

Nota di ITALO e LILIO BELLUCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

A portare qualche luce intorno alla controversa posizione del nichelio nel sistema periodico degli elementi, offrono ognora interesse le ricerche tendenti ad esplicitare qualche forma superiore di combinazione di tale metallo, nella temporanea e fiduciosa attesa che le future determinazioni del suo peso atomico, effettuate su materiale possibilmente più puro e più opportunamente scelto, diano la risoluzione diretta e nel senso sperato dell'importante questione.

È ben naturale che le ricerche suddette debbano svolgersi in parallelo e tenendo sempre di mira il comportamento del cobalto nelle identiche condizioni sperimentali, poichè è appunto dalle possibili nuove differenziazioni nei caratteri dei due metalli, già così nettamente diversi nel loro complesso, che possono sorgere altri criteri preziosi per giudicare della vera posizione che ad essi spetta nell'VIII gruppo della classificazione periodica.

Uno di noi ha già avuto occasione di ricordare ampiamente (2) gli argomenti tanto numerosi e validi per i quali è giuocoforza mantenere il nichelio nell'antico posto, al di sopra del palladio e del platino, e come non sia possibile scambiarlo di posizione col cobalto, a meno di non recare, tanto nel senso degli omologhi che degli eterologhi, un colpo gravissimo all'ordinamento armonico del gruppo suddetto.

Circa la forma limite di combinazione si sa che tanto il cobalto come il nichelio possono giungere con il loro grado di ossidazione fino ai relativi biossidi (3), i quali ultimi, seguendo il comportamento di tanti altri ossidi superiori, manifestano pure il carattere di deboli acidi formando alcuni cobaltiti e nicheliti (4), ben cristallizzati e di notevole stabilità.

A differenza però di quello che avviene per il cobalto, le conoscenze intorno ai gradi di ossidazione del nichelio superiori alla forma $Ni X^2$, si limitano al biossido $Ni O^2$ ed ai relativi nicheliti, non avendo finora approdato a nulla di sicuro i pochi tentativi eseguiti (5) per ottenere qualche altro

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

(2) Bellucci e Clavari, *Gazz. chim. ital.*, 36 (I), 58 (1906).

(3) Hüttner, *Zeitschr. Anorgan. Chem.*, 27, 101; Bellucci e Clavari, loc. cit.

(4) K. A. Hofmann e Hiendlmaier, *Berichte*, 39, 3184 (1906); Bellucci e Rubegni, *Gazz. chim. ital.*, 37, (1907); Bellucci e Dominici, *Gazz. chim. Ital.*, 37, (1907).

(5) Nagendra, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 13, 16, 1897; Tubandt, id. id., 45, 73, 1905; Benedict, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 28, 171, 1906.

composto nichelico e non potendo trarre a tale riguardo alcuna deduzione certa dall'esistenza di ossidi intermedi fra NiO ed NiO², i quali, allo stato attuale delle cognizioni, possono ben interpretarsi come ossidi di tipo salino.

A complemento degli studi compiuti precedentemente da uno di noi ritorneremo presto in altra Nota ad occuparci degli ossidi superiori del nichelio ed in ispecial modo dell'ossido Ni²O³, attratti a ciò dalle recenti ricerche elettrochimiche di Förster⁽¹⁾ e dalle osservazioni ancor più recenti di Zedner⁽²⁾. Per ora facciamo soltanto notare che anche ammessa l'esistenza dell'ossido Ni²O³, essa non reca che una luce molto incerta sulla trivalenza del nichelio, la quale non può certamente basarsi su questo unico ed attuale rappresentante, interpretabile, secondo quello che ha pure espresso l'autorevole opinione del prof. K. A. Hofmann (loc. cit.) come la combinazione dei due ossidi NiO², NiO.

Per quanto adunque è sicuro che anche il nichelio può manifestare la forma di combinazione tetravalente (se pur molto debolmente, in accordo con la diminuzione di stabilità che decorre nettissima tra le forme tetravalenti degli omologhi platino, palladio e nichelio) per altrettanto, allo stato attuale delle conoscenze, non può dirsi nulla di certo intorno alla forma trivalente del nichelio.

Recentemente il prof. Brauner⁽³⁾, sulla scorta di alcune sue ricerche sperimentali, ha proposto che per i metalli dell'VIII gruppo (includendo con essi anche i termini di passaggio Cu, Ag, Au) sia stabilita la valenza massima nel modo seguente:

Fe ^{VI}	Co ^{IV} (2)	Ni ^{IV}	Cu ^{III}
Ru ^{VIII}	Rh ^{VI}	Pd ^{IV}	Ag ^{III}
Os ^{VIII}	Ir ^{VI}	Pt ^{IV}	Au ^{III}

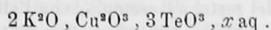
ove di saliente va appunto notato che finalmente si comincia a riconoscere per il nichelio la forma limite tetravalente, sorpassando l'antica barriera dell'ossido Ni²O³, e che, inoltre, per il rame e per l'argento si ammette, a simiglianza dell'oro, la forma limite trivalente⁽⁴⁾. Vale a dire i tre ele-

(1) Zeitschr. f. Elektroch., 13, 414 (1907).

(2) Zeitschr. f. Elektroch., 11, 809 (1905); 12, 463 (1906); 13, 752 (1907).

(3) Berichte, 40, 3371, 1907.

(4) Brauner e Kuzma (loc. cit.) ossidando elettroliticamente l'acido tellurico in soluzione alcalina con l'impiego di anodi di rame, od anche ossidando con persolfato potassico una soluzione di acido tellurico, in presenza di rame, hanno infatti ottenuto dei sali potassici riferibili ad acidi telluro-cuprici di tipi diversi, uno dei quali, ad es., analizzato allo stato umido corrisponde alla formula

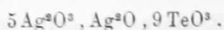


in cui si ammette, come vedesi, l'esistenza dell'ossido Cu²O³. Parimenti il Kuzma, ossi-

menti Cu, Ag, Au, i quali, come è noto, possono occupare nel sistema periodico una doppia posizione, avrebbero la forma limite trivalente come termini dell'VIII gruppo e quella monovalente come termini della suddivisione del I gruppo, con che apparirebbe sempre più evidente la funzione collegativa del gruppo ottavo.

Gli omologhi Ni, Pd, Pt, si troverebbero quindi, come vedesi, a costituire il passaggio dai tre elementi Co, Rh, Ir, marcatamente trivalenti, ai tre elementi Cu, Ag, Au, pure trivalenti, sebbene in grado labilissimo nel caso del rame e dell'argento. Nel senso dell'eterologia dovrebbe perciò il platino, situato, a differenza del nichel e del palladio, fra due elementi (Ir, Au) *entrambi* nettamente trivalenti, manifestare una tendenza alla forma trivalente maggiore di quella dei suoi due omologhi. E difatti così appare essere in realtà, giacchè, mentre per il nichel e tanto meno per il palladio non v'è ancora alcun composto sicuramente di tipo trivalente, sono stati invece descritti alcuni sali del platino nei quali questo fungerebbe chiaramente da trivalente e saremmo anzi molto vicini agli *allumi del platino* (¹),

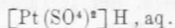
dando elettroliticamente l'acido tellurico con anodo di argento, ha ottenuto un composto dell'argento trivalente, corrispondente alla formula



Dall'esistenza di questi composti Brauner e Kuzma hanno dedotto per l'appunto che al rame compete la forma massima CuX^{III} e, in analogia con l'oro, secondo un'opinione già espressa da Tanatar (Zeitschr. Anorgan. Chem., 28, 331), hanno ammesso parimenti che anche l'argento può al massimo funzionare da trivalente.

Se la forma MeX^{III} appare per l'argento ancora ben poco dimostrata, va ricordato che a proposito del rame essa è corroborata dalle recenti ricerche di Müller (Zeitschr. f. Elektroch., 13, 25 (1907)) e Müller e Spitzer (Zeitschr. Elektroch., 13, 133 (1907)), i quali con esperienze elettrochimiche hanno osservato che il rame in ambiente alcalino può all'anodo passare in soluzione come ione Cu^{III} , per quanto pochissimo stabile.

(¹) Devesi al Blondel (Annales des chim. et phys. [8] 6, 81 (1905)) la preparazione di solfati doppi del platino trivalente, derivati dall'acido sesquiossiplatissolforico:



Questo acido, che si otterrebbe ben cristallizzato riducendo limitatamente con acido ossalico gli acidi platisolforici del platino tetravalente, neutralizzato con idrati e carbonati, dà sali ben cristallizzati e definiti, sempre della formula generale $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SO}^{\text{IV}})^{\text{II}}, \text{SO}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}, \text{aq.}$

Il contenuto in acqua di questi solfati, di vero tipo complesso (i sali di bario non danno con essi alcun precipitato) è variabile; così da due molecole per il sale potassico, sale ad otto molecole per i sali di sodio e di bario. Come vedesi saremmo appunto sulla strada per giungere agli allumi del platino, per quanto non sia riuscito al Blondel, nemmeno a bassa temperatura, di ottenere dei platisolfati con più molecole di acqua, e tanto meno con 24 molecole. Ricordiamo del resto, ad esempio, che l'allume ammonico di indio, a 36°, si trasforma da normale nell'ottoidrato $\text{In}^{\text{III}}(\text{SO}^{\text{IV}})^{\text{II}}, \text{SO}^{\text{IV}}(\text{NH}_4)^{\text{II}}, 8 \text{H}_2\text{O}$, e che inoltre sono noti, a seconda delle condizioni e della temperatura a cui si formano, allumi di tallio con

per quanto L. Wöhler⁽¹⁾ abbia provato che l'ossido Pt^2O^3 non è che un miscuglio dei due ossidi PtO e PtO^2 .

Tutto ciò abbiamo voluto ricordare per mostrare sempre più come il nichelio si trovi in accordo, sia per la forma limite che per quelle inferiori, con i suoi veri omologhi palladio e platino, anche per ciò che può richiedere l'eterologia, e come esso non possa quindi venire spostato dall'antica posizione fin qui occupata nel sistema periodico.

La forma trivalente del nichelio potrà in seguito essere dimostrata, come lo sarà per il palladio e sempre più per il platino, ma essa, per quello che oggi conosciamo, in omaggio ai criteri dell'omologia e dell'eterologia, non potrà avere che delle manifestazioni molto deboli, come, a mo' di esempio, e con le debite relazioni, ha la pentavalenza del cromo⁽²⁾, reclamata per tanto tempo dall'omologo molibdeno e dall'eterologo vanadio e dimostrata solo recentemente dai brillanti lavori del prof. Weinland. Siamo ben lungi insomma da quel nichelio marcatamente trivalente che esigerebbe invece l'affratellamento col cobalto, tuttora mantenuto con tanta erronea tenacia.

Delle considerazioni ora esposte intorno alle forme di combinazione del nichelio, troviamo del resto una nuova conferma nei risultati di alcune ricerche da noi compiute sui composti solforati di tale metallo, in parallelo con quelli del cobalto, ricerche di cui riportiamo qui sotto un breve riassunto.

Dando uno sguardo ai solfuri e solfosali fin qui descritti per il nichelio e per il cobalto:

Solfuri					Solfosali	
Ni^2S	NiS	Ni^3S^4	—	NiS^2	$3NiS, SK^2$	$Ni^{11}S^{10}K^2$
—	CoS	Co^3S^4	Co^2S^3	CoS^2	—	$Co^{11}S^{10}K^2$

emerge subito, come fatto saliente, la mancanza del solfuro Ni^2S^3 , tanto più rimarchevole di fronte all'esistenza, come vedremo, nettissima del sesqui-

3 o 6 molecole di acqua (Locke, *Americ. Chemic. Journ.*, 27, 280, 1902) ed un'intera serie con 8 molecole di acqua (Piccini e Fortini, *Zeitschr. f. anorgan. Chem.*, 31, 451, 1902). Sarebbe di sommo interesse l'estendere ai platisolfati del Blondel le bellissime indagini che il nostro compianto prof. Piccini (loc. cit., *Gazz. Chim. Ital.*, 35, 450, 1905) ha eseguito appunto sugli allumi di tallio, nel quale caso egli ha potuto ottenere in miscele isomorfe l'allume $Tl^2(SO^4)^3$, $SO^4(NH^4)^2$, $8H^2O$ con l'ordinario allume ammonico.

⁽¹⁾ *Zeitschr. f. Anorg. Chem.*, 40, 423, 1904.

⁽²⁾ Weinland e Fridrich, *Berichte*, 38, 3784 (1905); Weinland e Fiderer, *Berichte*, 39, 4042 (1906); 40, 2090 (1907).

solfuro Co^2S^3 , mancanza che si ripercuote anche nei solfosali, intorno ai quali si hanno del resto ben poche notizie (1).

Attratti da tale lacuna i nostri tentativi si sono rivolti alle forme superiori di solforazione del nichelio, in confronto con quelle del cobalto, nella speranza di poterle meglio caratterizzare, anche perchè parte delle conoscenze intorno ad esse risalivano a tempo remoto ed apparivano come il risultato di ricerche superficiali.

Ci attirava poi il fatto noto che in alcuni casi un dato elemento, unendosi con lo solfo, può rivelare delle forme di combinazione che non esplica affatto, od almeno in debolissimo grado, di fronte ad altri atomi o radicali alogenici; valga come esempio di ciò l'esistenza del solfuro AgS , di sufficiente stabilità (2), in marcato contrasto con la debolissima tendenza che ha avuto finora l'argento, ad esplicare la forma bivalente (3). Per la qual cosa non si poteva escludere che con i nuovi tentativi da noi per l'appunto intrapresi, il nichel avesse potuto in qualche composto solforato appalesare la sua forma trivalente.

I nostri tentativi potevano svolgersi per via umida. Si poteva cioè, partendo dalle soluzioni nichelose e cobaltose, per opera di polisolfuri alcalini, precipitare dei polisolfuri di nichel e di cobalto e poi tentare di sciogliere questi nell'eccesso del reattivo precipitante, nella speranza di ottenere dei solfosali cristallizzati. Ma, ricerche in tal senso, sebbene con scopo ben diverso dal nostro, erano già state eseguite; notevoli soprattutto quelle già citate di Chesneau e di Antony e Magri, i quali hanno stabilito che è piccola la quantità di solfuro pesante che si scioglie nell'eccesso del polisolfuro alcalino, la soluzione che ne risulta è molto ossidabile all'aria e per concentrazione non lascia deporre, frammisti a solfo, che dei polisolfuri amorfi di nichelio e di cobalto (es.: NiS^4 , Co^2S^7). Effettuando quindi nuove prove per via umida, con l'impiego di polisolfuri alcalini, si sarebbero ottenuti prodotti più solforati che con altri metodi, ma questi non avrebbero offerto alcun criterio sicuro sul grado di ossidazione del relativo metallo, la

(1) Non sono da dimenticare due altri solfuri di nichel e di cobalto. Trattasi del solfuro NiS^4 (Chesneau, *Compt. Rend.*, 123, 1068 (1896); Antony e Magri, *Gazz. chim. ital.*, 31 (2), 265 (1901)) ottenuto agendo con eccesso di polisolfuro ammonico sovra una soluzione ammoniacale di sale nicheloso. Tale solfuro potrebbe considerarsi come derivato del Ni^{VIII} , però, come ritengono anche Antony e Magri (l. c.), è preferibile considerarlo, per ora almeno, come un vero e proprio polisolfuro (con atomi di solfo concatenati fra loro) e di ciò ne dà ragione sia il suo modo di formazione come il suo comportamento generale. Egualmente deve dirsi di un polisolfuro Co^2S^7 , isolato dallo stesso Chesneau (l. c.), precipitando la soluzione di un sale cobaltoso con eccesso di polisolfuro sodico. Tali polisolfuri vanno necessariamente mantenuti distinti dai solfuri sopradetti.

(2) Hantzsch, *Zeitschr. f. Anorgan.*, 19, 104.

(3) Barbieri, questi Rendic. 1906.

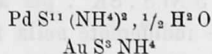
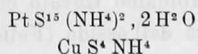
qual cosa costituiva al contrario lo scopo precipuo delle nostre ricerche (1). Nè va dimenticato che l'azione dei polisolfuri alcalini sulle soluzioni cobaltose e nichelose è stata anche tentata a pressione e temperatura elevata, dando però risultati molto incerti; così il De Senarmont (2) riscaldando, in tubi chiusi a 160°, le soluzioni dei cloruri cobaltoso e nicheloso con polisolfuro potassico avrebbe ottenuto allo stato amorfo i due solfuri Ni³S⁴ e Co³S⁴ (stabilendo tali formole in base ad una sola analisi di solfo), mentre d'altra parte il Norton (3), in tentativi del tutto analoghi a questi del Senarmont, fuorchè con l'impiego del tiosolfato sodico in luogo del polisolfuro potassico, avrebbe ottenuto soltanto i monosolfuri CoS ed NiS, frammisti a solfo.

Non offrendo, a parer nostro, la sicurezza desiderata nella interpretazione dei risultati, abbiamo lasciato del tutto in disparte le prove di persolfurazione per via umida, svolgendo invece i nostri tentativi per via secca.

Vale a dire abbiamo eseguite, in modo sistematico ed in condizioni molto varie, come non era stato fatto per l'addietro, numerose fusioni di composti di nichel e di cobalto con miscugli di solfo ed alcali, applicando cioè quel metodo che nel passato, e soprattutto a R. Schneider (4), ha permesso di preparare un gran numero di solfuri e solfosali in uno stato generalmente ben definito e cristallizzato.

Le nostre fusioni si eseguivano in crogiuoli di terra refrattaria, a pareti lisce, di varie dimensioni, (riscaldati entro forni Perrot), adoperando sempre, rispetto al composto nicheloso o cobaltoso, un eccesso di solfo più alcali e variando entro limiti ampi sia la temperatura della fusione come la durata di questa.

(1) Per meglio persuadersi di ciò valga qualche altro esempio. A lato dei polisolfuri NiS⁴, Co²S⁷ (l. c.), si conoscono ad esempio, ottenuti egualmente per azione di polisolfuri alcalini sulle rispettive soluzioni metalliche, i pentasolfuri ZnS⁵ e CdS⁵ (H. Schiff, Annal. d. Chem., 115, 68), il solfuro CuS³ (Rössing, Zeitschr. f. Anorgan., 25, 407, 1900), il solfuro Tl²S⁵ (K. A. Hofmann e Hochtlen, Berichte, 36, 3090, 1903) ecc., ecc. Così egualmente sono noti numerosi solfosali polisolforati di metalli pesanti; ricordiamo soltanto, come più in relazione con il nichel, i seguenti quattro (Hofmann e Hochtlen, Berichte, 37, 245, 1904), ottenuti sempre per via umida e con l'impiego di polisolfuro ammonico:



dai quali vedesi come, a somiglianza dei polisolfuri semplici, data l'esistenza di atomi di solfo in catena, non possano trarsi deduzioni sicure sulla valenza del rispettivo metallo.

(2) Annales de chim. et phys. [3], 30, 139 (1850).

(3) Zeitschr. f. Anorgan., 28, 223 (1901).

(4) Le Memorie relative dello Schneider trovansi quasi tutte riportate nei Poggen-dorf's Annalen e nel Journal für praktische Chemie, in un largo periodo di tempo che comincia da circa il 1870.

I prodotti si ottenevano generalmente disseminati, in forma di splendide laminette cristalline, lucenti, nella massa fusa raffreddata e non contenevano che quantità trascurabili di silice, derivanti dal crogiuolo; circostanza favorevole che è soprattutto da attribuirsi a che la parete interna del crogiuolo, fin dall'inizio della fusione, si imbeveva e restava coperta di una patina nera, impermeabile, di aspetto porcellanico, la quale evitava ogni ulteriore attacco del materiale siliceo da parte della massa fusa.

Passiamo senz'altro ad esporre i risultati delle nostre ricerche, nel modo succinto impostoci dalla brevità dello spazio che qui ci è concesso, riservandoci di renderli noti altrove con la necessaria estensione.

I. Fusioni con composti di nichel.

$3\text{NiS}, \text{SK}^2$ — Fellenberg ⁽¹⁾ è stato il primo a compiere nel 1840 delle fusioni di composti nichelosi con solfo. Egli, portando al calor bianco un miscuglio di ossido di nichel, solfo e carbonato potassico, ha ottenuto il bisolfuro NiS^2 , in laminette grigie, di splendore metallico, bisolfuro che deve appunto a questa sola indicazione la sua esistenza nella letteratura. Però parecchi anni più tardi, nel 1874, lo Schneider ⁽²⁾, riscaldando al rosso un miscuglio di solfato di nichel, con eccesso di solfo e carbonato potassico, invece del bisolfuro NiS^2 , ha ottenuto il solfosale $3\text{NiS}, \text{SK}^2$.

La preparazione dello Schneider è, come vedesi, essenzialmente identica a quella del Fellenberg; poteva soltanto trovarsi spiegazione dei diversi risultati ottenuti, ammettendo che questi due AA. avessero impiegato quantità differenti di solfo e carbonato potassico, e che la fusione fosse stata spinta a temperature molto diverse. La questione era rimasta finora indecisa, ed il bisolfuro NiS^2 , preparato dal Fellenberg, trovavasi a tutt'oggi nella letteratura, a lato degli altri bisolfuri noti per i metalli della famiglia del ferro (FeS^2 , MnS^2 , CoS^2).

Noi abbiamo ripetuto un gran numero di fusioni, variando ampiamente le condizioni sperimentali, sia nell'intento di verificare se realmente in taluni casi si giunge al solfuro NiS^2 , sia nella speranza di ottenere dei solfosali di tipo diverso da quello dello Schneider. Si è invece costantemente ottenuto il solfosale $3\text{NiS}, \text{SK}^2$, per avere il quale abbiamo trovato che:

1°. è indifferente nella fusione l'impiego dell'ossido (Fellenberg), del solfato (Schneider), come di qualunque altro composto di nichel (solfuro, cloruro, carbonato, ecc.), purchè naturalmente sia presente un eccesso di carbonato alcalino.

2°. Le proporzioni del miscuglio a parti eguali di solfo e carbonato

(1) Poggend. Annal., 50, 61.

(2) Journ. f. prakt. Chem., 10, 55.

potassico, rispetto al composto nicheloso, possono variare entro limiti molto estesi, purchè il miscuglio stesso si trovi sempre in eccesso. Così per una parte in peso del composto nicheloso abbiamo eseguito fusioni diverse con 3-6-9-15 p. del miscuglio solfo-alcalino, ottenendo sempre gli stessi risultati. (Il Fellenberg non indica le proporzioni impiegate nella sua fusione, mentre lo Schneider ha impiegato 1 p. di solfato di nichel, 9 p. di solfo e 9 di carbonato potassico). Le proporzioni più opportune sono 6 p. di solfo e 6 di carbonato alcalino.

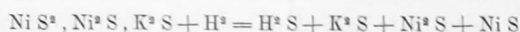
3°. La temperatura che si può raggiungere durante la fusione non deve essere inferiore a quella del calor rosso e tale naturalmente che il miscuglio si mantenga sempre fuso durante il riscaldamento. Anche elevando la temperatura al calor bianco i risultati sono identici; soltanto in questo ultimo caso bisogna aver cura che sia minore la durata della fusione, la quale deve ordinariamente prolungarsi per un paio d'ore. Altrimenti il rendimento in solfosale diminuisce notevolmente e si ritrova di prevalenza in fondo al crogiuolo un regolo di aspetto metallico, color giallo-ottone, il quale si aggira molto davvicino alla composizione Ni S.

In nessuna delle tante fusioni da noi eseguite ci è occorso di osservare la formazione del bisolfuro Ni S², ma sempre, come si è detto, e con maggiore o minor rendimento, a seconda dei casi, quella del solfosale 3 Ni S, SK². Questo solfosale che si ottiene in splendide laminette cristalline, grigie-lucenti, a somiglianza di molti altri solfosali, si idrolizza a contatto dell'acqua, la quale, al suo contatto, assume subito reazione alcalina e ne asporta lentamente il solfuro potassico, lasciando però apparentemente del tutto inalterato il bellissimo aspetto cristallino del composto originario (1). Per evitare tale idrolisi più che fosse possibile, noi l'abbiamo isolato dalla massa fusa raffreddata, trattando questa non con acqua sola (come hanno fatto Fellenberg e Schneider), ma con soluzione di monosolfuro potassico al 10 %, proseguendo le levigazioni ed i lavaggi del precipitato cristallino con tale soluzione, fino ad ottenere questa limpida ed incolore. Il prodotto, isolato per decantazione, veniva quindi agitato e ben lavato parecchie volte con alcool al 95 %; raccolto poi su filtro, seccato nel vuoto su ac. solforico e quindi a 110°-120° in corrente di anidride carbonica. Si otteneva così sufficientemente puro per l'analisi, per quanto anche nel nostro caso si fosse andati incontro ad una leggera perdita di alcali.

(1) Si ha cioè per questo solfosale un fenomeno del tutto analogo a quello osservato recentemente per i nicheliti Ni O², Ni O, K² O (K. A. Hofmann e Hiendlmaier, Ber., 39, 3184) e 2 Ni O², Ni O, Na² O (Bellucci e Rubegni, loc. cit.), i quali, subendo parimenti idrolisi con eliminazione di potassa o di soda, conservano come il solfosale 3 Ni S, SK², che elimina solfuro potassico, la forma cristallina originaria. Anche per il solfosale 3 Ni S, SK² l'asportazione del solfuro alcalino da parte dell'acqua è lentissima; perchè cessi del tutto la reazione alcalina nelle acque di lavaggio, si richiede un'azione a caldo, prolungata per alcuni giorni in apparecchio Soxhlet.

Il Fellenberg che ha ripreso con molta acqua la massa della sua fusione, deve certamente aver analizzato il solfosale $3\text{NiS}, \text{SK}^2$, parzialmente idrolizzato, ed il prodotto da lui sottoposto all'analisi doveva perciò contenere dell'alcali, alla cui presenza egli non accenna affatto. Deve essere quindi per ora eliminato dalla letteratura il bisolfuro NiS^2 , la cui esistenza riposava unicamente sulle indicazioni del Fellenberg, e deve concludersi che nelle fusioni suddette formasi il solfosale $3\text{NiS}, \text{SK}^2$, pur variando ampiamente le condizioni sperimentali; diminuisce soltanto la formazione di questo, con produzione prevalente di un regolo di NiS cristallizzato, qualora si mantenga troppo a lungo il miscuglio alla temperatura del bianco (1).

(1) Lo Schneider (loc. cit.) ha voluto dimostrare che al solfosale $3\text{NiS}, \text{SK}^2$ spetta la formola $\text{NiS}^2, \text{Ni}^2\text{S}, \text{K}^2\text{S}$, basandosi essenzialmente sulla completa stabilità che avrebbe il solfuro NiS , ad elevata temperatura in corrente di idrogeno. Ammessa tale stabilità, ne consegue che se al composto compete la formola $3\text{NiS}, \text{SK}^2$, esso, arroventato in corrente di idrogeno, non deve perdere nulla del proprio peso, mentre lo Schneider avrebbe invece trovato che in tali condizioni il solfosale perde $\frac{1}{4}$ del suo contenuto totale di solfo, quanto cioè è necessario per la trasformazione:



dove la formola $\text{NiS}^2, \text{Ni}^2\text{S}, \text{K}^2\text{S}$ proposta dallo Schneider.

La resistenza del solfuro NiS in corrente di idrogeno ad elevate temperature è poggiata su antichissime osservazioni, come quelle dell'Arfvedson e del Rose (Pogg. Ann., 4, 109, 1825), sulle quali evidentemente si è basato anche lo Schneider, senza curarsi di controllarle. Stà di fatto che nella maggior parte dei trattati anche recenti di chimica minerale è riportato che il solfuro NiS resiste completamente inalterato in corrente di idrogeno a temperature molto elevate. Sembrandoci interessante questo punto, anche perchè con la formola proposta dallo Schneider si verrebbe implicitamente ad ammettere l'esistenza del bisolfuro NiS^2 , abbiamo istituito in proposito delle prove sistematiche, sia adoperando NiS amorfo, idrato (seccato in corr. di CO^2 a 110° ; esaurito con S^2C ; all'analisi $\text{Ni}:\text{S} = 1:1,07$), sia adoperando NiS cristallizzato, anidro, (ottenuto fondendo quello amorfo con solfo ad elevata temperatura; all'analisi $\text{Ni}:\text{S} = 1:0,97$). Il solfuro amorfo, scaldato in corrente di idrogeno, entro un crogiolo di porcellana, al calore di una debole fiammella, dopo circa mezz'ora era in massima parte ridotto a nichel metallico, lucente (all'analisi si ebbe il rapporto $\text{Ni}:\text{S} = 1:0,021$); il solfuro cristallizzato, sebbene un po' più resistente, in eguali condizioni, lasciava parimenti un residuo lucente di nichel metallico. Noi concludiamo, perciò, al contrario di quanto trovasi generalmente affermato, che il solfuro NiS , anidro od idrato, cristallizzato od amorfo, viene facilmente ridotto in corrente di idrogeno, anche per azione di temperature non molto elevate.

Con ciò cadeva a priori la base della formola $\text{NiS}^2, \text{Ni}^2\text{S}, \text{K}^2\text{S}$, proposta da Schneider, in luogo di $3\text{NiS}, \text{SK}^2$. Noi abbiamo tuttavia riscaldato in corrente di idrogeno un dato peso di questo solfosale ben secco e polverizzato, dosando l'acido solfidrico che si svolgeva. Dopo quattro ore di riscaldamento, con forte fiamma, continuava ancora a svolgersi idrogeno solforato, senza accenno ad alcun punto di fermata. In uno dei dosaggi risultò ad es. che si era eliminato il 16,20% di solfo, mentre stando allo Schneider si doveva svolgere soltanto $\frac{1}{4}$ dello solfo totale, cioè l'8,39% (solfo totale = 33,51%). In ogni altra prova si ebbe sempre un'eliminazione di solfo, svoltosi come acido solfidrico, molto superiore al calcolato per $\frac{1}{4}$ dello solfo totale e variabile secondo la durata e l'in-

Sostituendo nelle fusioni il carbonato sodico a quello potassico non si giunge ad ottenere alcun prodotto sicuro, per quanto sembri che vi sia un accenno al composto $3\text{NiS}, \text{Na}^2\text{S}$.

Altri solfosali del nichel, all'infuori di $3\text{NiS}, \text{SK}^2$, ottenuti per fusione con solfo ed alcali, non erano finora noti; noi siamo riusciti a prepararne uno baritico, corrispondente alla formola $4\text{NiS}, \text{BaS}$.

$4\text{NiS}, \text{BaS}$. — L'abbiamo ottenuto riscaldando 1 p. di cloruro nicheloso idrato, con 6 p. di BaO e 6 p. di solfo, a temperatura che si avvicinava al rosso-bianco.*

Esso rimane in fondo al crogiuolo come massa compatta, lucente, di color marrone scuro, nettamente sfaldabile in piccole masserelle cristallizzate. Si stacca facilmente dalla ganga della fusione. A contatto dell'acqua subisce anche esso una lenta idrolisi; si scioglie senza residuo nell'ac. cloridrico conc. a caldo.

Riportiamo alcuni dati relativi alla sua analisi:

	Trovato			Calcol. per $4\text{NiS}, \text{BaS}$
	I.	II.	III.	
Ni	44,61	44,57	—	44,09
Ba	25,13	24,97	—	25,81
S	—	—	30,63	30,10

II. Fusioni con composti di cobalto.

Co^3S^3 . — Fellenberg (loc. cit.), fondendo il carbonato cobaltoso con miscuglio di solfo e carbonato potassico ha isolato il solfuro Co^2S^3 , in lamine cristalline, grafitoidi. Schneider (loc. cit.) in identiche fusioni, ma con l'impiego del carbonato sodico, ha pure ottenuto il solfuro Co^2S^3 .

Anche per il cobalto abbiamo eseguite numerose fusioni variando come si era fatto per il nichel, la proporzione delle sostanze reagenti, la temperatura e la durata delle fusioni, ed usando le stesse cautele per l'isolamento

tensità del riscaldamento, mentre poi d'altro lato nel residuo si poteva agevolmente constatare la presenza di nichel metallico.

Và inoltre notato che il solfosale in questione si scioglie in acido cloridrico a caldo, lasciando solo un residuo minimo di solfo, e che esso, arroventato fortemente in tubo da saggio, non lascia sublimare tracce di solfo; comportamento questo che non sarebbe conciliabile con la presenza del solfuro NiS^2 nell'interno della sua molecola.

Devesi certamente ad una pura casualità se lo Schneider, sospendendo la riduzione con l'idrogeno in un punto qualsiasi, ha constatato la perdita di $\frac{1}{4}$ dello solfo totale; noi concludiamo che al solfosale spetta indubbiamente la formola $3\text{NiS}, \text{SK}^2$ e non NiS^2 , $\text{Ni}^2\text{S}, \text{K}^2\text{S}$.

e la purificazione dei prodotti. In tutte le nostre prove non ci è mai riuscito di isolare un solfosale del cobalto, ma quasi sempre, in accordo con i dati di Fellenberg e Schneider, si è ottenuto il solfuro Co^2S^3 , in splendide laminette cristalline, di un grigio acciaio lucente. Questo magnifico prodotto, resistentissimo di fronte all'acqua, del tutto esente di alcali, si ottiene nel miglior modo fondendo per un paio d'ore al calor rosso un miscuglio di CO^3Co (1 p.), S (6 p.), CO^3K^2 (6 p.). Non è magnetico; arroventato in tubo da saggio dà sublimato di solfo.

È strana questa mancanza di solfosali per il cobalto, ed è anche da escludersi in modo assoluto che il solfuro Co^2S^3 possa essere il prodotto di una scissione idrolitica durante il suo isolamento dalla massa della fusione; anche riprendendo quest'ultima con soluzione di solfuro potassico e poi lavando il prodotto con alcool, si ottiene sempre il solfuro Co^2S^3 esente di alcali (1).

Dobbiamo ricordare che in una sola fusione, nella quale mantenemmo a lungo la temperatura al rosso-bianco, abbiamo ottenuto un prodotto cristallino molto vicino alla formola Co^3S^4 .

CONCLUSIONI.

Per mezzo di fusioni ad elevata temperatura con solfo ed alcali si possono ottenere con splendido aspetto cristallino, per il *nichel* i due solfosali 3NiS , K^2S e 4NiS , BaS e per il *cobalto* soltanto il sesquisolfuro Co^2S^3 , non mostrando, in tali condizioni, i solfuri di cobalto tendenza a funzionare da solfoanidridi.

Nemmeno variando ampiamente le condizioni sperimentali, come si è da noi fatto in una serie numerosa di fusioni, istituite appositamente ed in modo sistematico, si giunge ad alcun composto del nichel trivalente. Il che appare tanto più interessante se si pensa che appunto con tali fusioni la *grandissima maggioranza* degli elementi trivalenti ha dato i relativi solfuri o solfosali di tipo trivalente, così, come ad es. fa il cobalto, in accordo con i suoi omologhi rodio ed iridio.

Inoltre, mentre per il palladio ed il platino sono noti i rispettivi bisolfuri, per il nichelio, secondo quanto si è detto sopra, non si conosce ancora l' NiS^2 (per quanto se ne possa trovare un accenno nell'esistenza del solfuro salino Ni^3S^4). La mancanza dell' NiS^2 libero sta in accordo con la diminu-

(1) È tuttavia da ricordare che per il cobalto esisterebbe il solfosale $\text{Co}^{11}\text{S}^{10}\text{K}^2$ (corrispondente ad $\text{Ni}^{11}\text{S}^{10}\text{K}^2$) preparato da Milbauer (*Zeitschr. f. Anorg.*, 42, 433, 1904) fondendo l'ossido di cobalto al rosso con eccesso di solfocianato potassico. Rappresentando forme di solforazioni inferiori anche ad MeS non mostrava esso interesse per lo scopo delle nostre ricerche.

zione di stabilità cui va incontro la forma tetravalente, a risalire dal platino e dal palladio fino al nichel.

Come abbiamo detto in principio, per criteri di eterologia, fra i tre omologhi Ni, Pd, Pt, deve essere il platino a mostrare maggiormente tendenza alla forma trivalente; così difatti abbiamo visto essere in realtà e così si avvera anche nel campo dei composti solforati, dappoichè è per il solo platino, e non per il palladio e per il nichel, che è nota la forma M^2S^3 .

Per concludere, il nichel trovasi anche per i composti solforati in perfetto accordo con i suoi omologhi palladio e platino (il solfosale $3NiS, SK^2$ trova fra l'altro riscontro nel solfosale $3PdS, SK^2$), come d'altra parte le forme solforate del cobalto, nelle quali invece predomina il tipo trivalente, stanno all'unisono con quelle del rodio e dell'iridio. Dall'insieme dei quali fatti a noi sembra di poter dedurre un'altra conferma della giusta ed inamovibile posizione del nichel nel sistema periodico, dopo del cobalto e prima del rame.

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibri in sistemi ternari. (Sui prodotti di addizione fra nitroderivati aromatici e cloruro-mercurici)* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente dallo stesso titolo ⁽²⁾ ho esposto alcune considerazioni teoriche, che mi proponevo di illustrare poi con ricerche sperimentali. In questa II Nota comunico quindi, molto brevemente, i risultati ottenuti.

Già lo scorso anno ⁽³⁾ ebbi a dimostrare, mediante lo studio delle curve di saturazione, che quasi tutti i nitroderivati aromatici, a somiglianza di quanto succede per i derivati iodilici ⁽⁴⁾, con cui hanno analogia di struttura, sono capaci di dare prodotti di addizione col cloruro mercurico. Le curve di congelamento, allora riportate, sono tali che non permettono di stabilire quale sia la composizione quantitativa di tali prodotti: fin d'allora però notavo che detta composizione sarebbe stata dimostrata con ulteriori esperienze su miscele ternarie.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, XVI, II, 691. N. B. In questa Nota nella prima linea dopo la fig. 5 invece di: *da una molecola di A e una di B*, leggi: *da una molecola di C e una di B*; e più sotto invece di: *fra le due sostanze A e B*, leggi: *fra le due sostanze C e B*.

⁽³⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 15, II, 459 e Gazz. ch. it. 37, I, 125.

⁽⁴⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 14, II, 199.