

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 6 dicembre 1908.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *I polisolfuri di idrogeno e la crioscopia.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Bruni e Borgo <sup>(1)</sup> hanno recentemente tentato di stabilire la formula dei polisolfuri d'idrogeno determinando il p. m. in bromoformio di miscugli, di composizione empirica nota, di zolfo e polisolfuri, e deducendo col calcolo il p. m. e però la composizione del polisolfuro. In una lettura fatta nelle riunioni di Firenze della Società per il progresso delle Scienze, ho manifestato il dubbio che il metodo, per le sue indeterminanze, non conducesse a risultati attendibili, perchè anche nel caso più semplice in cui si fosse trattato delle soluzioni dello zolfo in *un solo* polisolfuro d'idrogeno, il risultato dipendeva dalla costante di abbassamento nel bromoformio, e dal peso molecolare dello zolfo. Ora la costante nel bromoformio ( $K = 144$ ) non è un numero sicuro, ed il p. m. dello zolfo non ha mai dato numeri corrispondenti con precisione al  $S_8$ . Per la costante  $K = 144$  basta leggere la Memoria di Ampola e Manuelli, che la determinarono, per persuadersi che essa è la media di numeri abbastanza diversi, ed ha solo valore per le ordinarie determinazioni di peso molecolare. In quanto al p. m. dello zolfo gli studî importantis-

<sup>(1)</sup> Gazz. chim., t. XXXVIII, I, pag. 287.

simi e rigorosi che sono stati fatti, sia col metodo della densità di vapore, sia con quelli ebullioscopico e crioscopico, se hanno permesso di concludere che l'ipotesi più attendibile è quella di ammettere la molecola  $S_8$  non hanno mai dato numeri precisi.

Ed anzi dopo i lavori di Herz, di Garelli e Borsani, di Orndorff e Terrase, bisogna non dimenticare che gli studi di Orloff<sup>(1)</sup> hanno provato che tutte le varietà di zolfo (amorfo, prismatico, ottaedrico) si comportano egualmente crioscopicamente, e che in soluzione nella benzina e nella dimetil-anilina portano a complessità molecolari variabilissime. Che se i dati degli autori che conducono a calcolare in soluzione la molecola dello zolfo formata da 1 a 7,4 atomi possono essere discussi, essi però provano che la molecola  $S_8$  non può considerarsi come dato crioscopico indiscutibile.

Il Bruni, nella discussione che seguì alla mia lettura ed alla quale per l'ora tarda non mi fu consentito prender parte, affermava che egli e Borgo non avevano fatto altro che applicare un metodo che era stato per la prima volta applicato da me e Peratoner<sup>(2)</sup>, e quasi contemporaneamente da Noyes e Leblanc<sup>(3)</sup> nello studio del comportamento dell'iodio nella soluzione in ioduro potassico, ed anche più recentemente da me e Oliveri<sup>(4)</sup> nello studio delle soluzioni di cloro in acido cloridrico. La risposta forse destinata a produrre una certa impressione, è tutt'altro che esatta. Nelle ricerche che egli ha rammentato si trattava di conoscere se l'iodio ed il cloro si combinavano in soluzione all'ioduro di potassio ed all'acido cloridrico, nel quale caso, aggiungendo iodio e cloro alle accennate soluzioni, sino a quando tali elementi entravano in combinazione, non doveva aversi mutazione nel numero delle molecole, e però non doveva mutare la temperatura di congelamento della soluzione primitiva. La conclusione quindi era dipendente da un solo dato, cioè dalla determinazione della temperatura di congelamento. Nel caso invece di Bruni e Borgo, oltre che dalla temperatura di congelamento, il risultato dipende dal valore della costante K e dalla complessività della molecola dello zolfo. La differenza è così evidente che ogni insistenza sarebbe oziosa.

Ma poichè il Bruni non ha creduto che le mie osservazioni fossero fondate, e poichè si tratta di argomento di una certa importanza, ho voluto sottoporre a controllo il metodo di Bruni e Borgo, studiando il comportamento in cloroformio di una soluzione di zolfo in solfuro di carbonio. Le condizioni sono qui analoghe a quelle di Bruni e Borgo, con la differenza che il polisolfuro di idrogeno, di composizione ignota, è sostituito dal  $CS_2$  e che la quantità totale di zolfo, che nel caso di Bruni e Borgo, è divisa

(<sup>1</sup>) Giornale della Società fisico-chimica russa, 1903, pag. 642.

(<sup>2</sup>) Gazz. chim. ital. t. XXI, I, p. 110.

(<sup>3</sup>) Zeitschrift f. Phys-Chemie, 1890.

(<sup>4</sup>) Rendiconti della Società Chimica, V, 211.

in modo indeterminato, parte allo stato libero e parte allo stato di combinazione con l'idrogeno, nel caso mio si sa con precisione come è ripartita; e però si può dedurre quanto sia attendibile, o meno, il processo.

Ma prima di esporre il risultato delle mie esperienze, è bene fermarsi ancora un momento sul lavoro di Bruni e Borgo. Essi (loc. cit., pag. 188) dicono che col loro metodo è facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in *soluzione esistessero molecole di*  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  ed  $H_2S_7$  *o un miscuglio di queste*. Ora ciò è tutt'altro che esatto; nel caso del miscuglio il calcolo è indeterminato, ed i miscugli più vari possono dare gli stessi risultati quando il rapporto fra il numero degli atomi d'idrogeno e di solfo sia costante, e quando non muti il numero totale delle molecole. Così, passando anche alle osservazioni contenute nella tavola riassuntiva (p. 290) è chiaro che il calcolato per il miscuglio  $H_2S_6 + 4H_2S_7$ , resta lo stesso per tutti i miscugli di 5 mol. nelle quali i 34 atomi di zolfo siano distribuiti in un modo qualunque nelle cinque coppie di  $H_2$ . Nè queste osservazioni diminuiscono di valore per la dichiarazione degli autori che in base alle loro esperienze non sarebbe possibile dedurre se ad es. si abbiano molecole  $H_2S_6$  o miscele in proporzioni eguali di  $H_2S_5$  ed  $H_2S_7$ , perchè la loro conclusione principale e definitiva è questa: *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  $H_2S_7$ . Ed è questo che, per le ragioni su esposte, a me sembra che sia tutt'altro che provato, in base ai risultati crioscopici, nei quali non è inoltre escluso che possa influire la facilità con la quale i polisolfuri d'idrogeno si scindono in solfo ed  $H_2S$ .

Queste considerazioni mostrano all'evidenza che anche quando potesse provarsi che il metodo indiretto seguito dal Bruni e Borgo, per determinare crioscopicamente il peso molecole di una sostanza mischiata con un'altra di peso molecolare noto, potesse ricevere delle pratiche applicazioni, resterebbe sempre provato che le conclusioni di Bruni e Borgo sono arbitrarie e non potevano dedursi dalle loro esperienze.

Ma ritornando al problema nella sua generalità, rammenterò che nel 1895<sup>(1)</sup> Tanatar, Choina e Kozineff studiarono la depressione di alcuni corpi nel miscuglio di acqua ed alcoli e sono venuti al risultato che aggiungendo all'acqua il 10 o il 20 % di alcoli etilico e metilico, le depressioni che si ottengono con varie sostanze non mutano sensibilmente da quelle ottenute nell'acqua sola, ma ciò per i corpi organici non elettroliti<sup>(2)</sup>; mentre i sali in generale danno una depressione molto più grande che nell'acqua sola. Ciò serve a confermare quanto ho detto sulle incertezze che presenta il metodo

(<sup>1</sup>) Gli a. affermano che anche lo zucchero, come gli elettroliti, dà una depressione doppia, ma le loro esperienze non sono confermate.

(<sup>2</sup>) Zeitschr. f. Phy. Chemie, t. XV, pag. 124.

di Bruni e Borgo, e serve pure a mostrare che il caso del miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo è più adatto a favorire risultati attendibili, di quello dello zolfo e di un polisolfuro d'idrogeno.

Prima di sperimentare col miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo, ho voluto esaminare il comportamento del solfuro di carbonio nel bromoformio. Ecco i risultati ottenuti:

I.

Bromoformio gr. 31,4024.

Sostanza	%	abbass.	peso molecolare calcolato con $K = 144$	K
0,0454	0,1444	0,28	74	147,36
0,1372	0,4368	0,82	76	142,77
0,2244	0,7241	1,33	77	139,59
0,3072	0,9782	1,86	75	144,51
0,4838	1,5404	2,82	78	139,11
0,5894	1,8768	3,25	80	131,00
0,7188	2,2889	3,89	84	129,66
0,9368	2,9832	4,99	86	124,53
1,3443	4,2803	7,01	87	124,45

II.

Bromoformio gr. 37,316.

0,5904	1,58	2,78	81	133,72
0,7151	1,93	3,34	80	131,51
0,8852	2,37	4,02	84	128,91
1,0342	2,77	4,62	86	126,75
1,1787	3,15	5,32	85	128,35
1,3236	3,54	6,02	84	129,27

Il p. m. teorico del  $CS_2$  è 76.

Questi risultati mostrano che il solfuro di carbonio nel bromoformio non ha comportamento anormale, ma che per avere risultati buoni bisogna sperimentare con soluzioni di concentrazione non superiore a 0,5 %.

Ecco ora i risultati ottenuti con miscugli di zolfo e solfuro di carbonio:

I.

Bromoformio gr. 20,3619.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,3132 +  $CS_2$  gr. 1,2578

	% 19,94		80,05		
sostanza	sostanza per 100	abbassamento	coefficiente	p. m. apparente	
1.	0,2945	1,4463	2,17	1,5000	96,0
2.	0,4558	2,2385	3,29	1,4648	98,0
3.	0,8040	3,9484	5,61	1,4209	101,3

II.

Bromoformio gr. 28,3977.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7381 + CS<sub>2</sub> gr. 3,0460  
 % 19,50                      80,50

4.	0,1899	0,6686	1,22	1,823	98,9
5.	0,2884	1,0148	1,73	1,704	84,5
6.	0,4299	1,4914	2,48	1,596	90,2
7.	0,6517	2,2948	3,49	1,525	94,4
8.	0,9448	3,3974	4,93	1,451	99,2

III.

Bromoformio gr. 30,3683.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7986 + CS<sub>2</sub> gr. 3,6289  
 % 18,03                      81,96

9.	0,2602	0,837	1,33	1,589	90,6
10.	0,4261	1,403	2,18	1,553	92,7
11.	0,5975	1,967	2,94	1,484	97,0
12.	0,9365	3,082	4,51	1,463	98,4
13.	1,2994	4,278	6,17	1,442	99,8
14.	1,4191	4,643	6,59	1,419	101,4

Se in base a questi dati si calcola l'abbassamento termometrico che avrebbero dovuto dare teoricamente i miscugli sopraccennati di zolfo e solfuro di carbonio, ammesso le formole CS<sub>2</sub>, S<sub>8</sub> e la costante K = 144 si hanno i seguenti numeri:

	abbiamo trovato	abbiamo calcolato	differenza
1.	2,17	2,35	— 0,18
2.	3,29	3,64	— 0,37
3.	5,61	6,42	— 0,74
4.	1,22	1,09	+ 0,13
5.	1,73	2,08	— 0,35
6.	2,48	2,40	+ 0,08
7.	3,49	3,75	— 0,26
8.	4,93	5,55	— 0,62
9.	1,33	1,38	— 0,05
10.	2,18	2,32	— 0,14
11.	2,94	3,25	— 0,31
12.	4,51	5,09	— 0,58
13.	6,17	7,06	— 0,89
14.	6,59	7,67	— 1,08

Eliminando i dati delle esperienze n. 3, n. 8, n. 12, 13 e 14, perchè essendo relativi a concentrazioni molto elevate, si allontanano troppo dalla media, e prendendo la media degli altri soltanto si trova che fra i dati sperimentali e quelli calcolati vi è una differenza del 6,8%. Però bisogna riflettere che questo errore, nel caso ipotetico nel quale si cerca il p. m. del solfuro di carbonio, si cumula tutto sopra di esso, e perciò essendo nei miscugli sperimentati la proporzione fra  $S_8$  e  $CS_2$  di 1 a 4 all'incirca, l'errore medio sull'abbassamento termometrico si può stabilire ad 8,5%.

Naturalmente in questo calcolo potrebbero introdursi delle correzioni, in base ai dati di fatto forniti dal solfuro di carbonio e dallo zolfo sciolti separatamente in bromoformio, qualora volesse studiarsi l'andamento del fenomeno in generale; ma allora ci allontaneremmo dalle condizioni in cui la questione è posta dal lavoro di Bruni e Borgo.

Ora osservando che nel caso di Bruni e Borgo si trattava di decidersi tra formole quali  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$ ,  $H_2S_7$ ,  $H_2S_8$  ed anche  $H_2S_9$  e che fra i pesi molecolari di due successive di queste formole vi è una differenza che varia da 16,2% ( $H_2S_5$  e  $H_2S_6$ ) ad 11,0 ( $H_2S_8$  ed  $H_2S_9$ ) si scorge che, nelle condizioni più favorevoli, l'errore sperimentale può essere di più di mezzo atomo di zolfo per molecola di polisolfuro.

Ma senza bisogno di ulteriore discussione o di nuove esperienze, che il metodo indiretto di Bruni e Borgo, non era tale da condurre a risultati sicuri è stato provato in modo inconfutabile dalle recenti e molto belle ricerche di J. Bloch e I. Höhn<sup>(1)</sup>, i quali hanno dimostrato che il polisolfuro d'idrogeno grezzo, non è già un miscuglio di  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$ ,  $H_2S_7$  e forse anche  $H_2S_9$ , ma contiene invece i due solfuri  $H_2S_2$  ed  $H_2S_3$  che gli autori hanno separato allo stato di purezza, determinandone le principali costanti fisiche. E questi risultati, in antitesi (Gegensatz) a quelli di Bruni e Borgo, sono stati confermati da R. Schenck e V. Falcke<sup>(2)</sup>.

Le mie osservazioni non avevano dunque altro scopo, se non quello di far vedere che dalla crioscopia non deve pretendersi più di quanto essa possa dare; e che un indirizzo diverso non sia scevro di pericolo è confermato da due comunicazioni fatte alla nostra Accademia nel luglio e nell'ottobre ultimi.

Nella prima Pellini e Pedrina determinando le curve di fusione e di solidificazione delle miscele di selenio e di iodio, hanno conchiuso che *il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro*, mentre che dal diagramma da essi ottenuto risulta soltanto provato che il composto si decompone anche prima di raggiungere la temperatura dell'eutectico.

Nella seconda l'Olivari da talune determinazioni crioscopiche del selenio in soluzione nel iodio conclude: *Non vi ha dunque alcun dubbio che il peso*

<sup>(1)</sup> Berichte, t. XLI, pag. 1961, 13 giugno 1908.

<sup>(2)</sup> Berichte, t. XLI, pag. 2600, 25 luglio 1908.

*molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola  $Se_2 = 158,4$ .* Ora non soltanto il dubbio sussiste, ma può anche affermarsi che la conclusione dell'Olivari sia molto affrettata. Risulta infatti dalle ricerche di Bekmann (1) che il selenio in soluzione nel fosforo e nell'ioduro di metilene ha la molecola assai prossima ad  $Se_8$ .

Ora quando è noto che lo zolfo nei vari solventi ha, tranne che in soluzioni diluitissime, la molecola egualmente complessa  $S_8$ , e che perchè essa si dissocia in molecole  $S_2$  è necessario portarne il vapore ad altissima temperatura, non è presumibile che ciò faccia il selenio alla temperatura di  $113^\circ$ , tanto inferiore a quella del suo punto di fusione. Una simile ipotesi per essere creduta deve essere altrimenti provata. Se non fosse per le esperienze di Pellini e Pedrina, i risultati dell'Olivari troverebbero facile spiegazione ammettendo la formazione del composto  $Se_2 I_2$ .

**Matematica.** — *La massima deviazione accidentale e le osservazioni del tenente Mazzuoli sui risultati dei tiri.* Nota del Corrispondente P. PIZZETTI.

1. Il compianto tenente di vascello Alberto Mazzuoli, rimasto vittima, il dì 24 ottobre u. s., dello scoppio accidentale di una granata al Balipedio di Viareggio, mi aveva, nello scorso aprile, comunicati i risultati di numerose ricerche statistiche da lui eseguite sulle deviazioni accidentali nei tiri al cannone (2).

L'argomento di tali statistiche è il seguente: Sia  $X_n$  la deviazione massima (in una determinata direzione e in un dato piano verticale) di un tiro, rispetto alla media, in una serie di  $n$  tiri, e sia  $R_n$  il rapporto fra  $X_n$  e la così detta *deviazione probabile* (la cui definizione corrisponde a quella dell'errore probabile di Gauss). Il Mazzuoli osservava come dalle sue ricerche numeriche risultasse che questo  $R_n$  può considerarsi come una *quantità statistica fissa per ogni dato valore di  $n$* . Inutile dire che colla locuzione *quantità statistica fissa* non s'intende significare che quel rapporto abbia ugual valore nelle differenti serie; vogliamo dire che, facendo la media dei valori di  $R_n$  per un certo numero  $m$  di serie, ciascuna composta di  $n$  tiri, si arriva ben presto a un numero fisso, al quale i risultati di quante si vogliono nuove serie analoghe non portano modificazione sensibile. Ma di

(1) Zeits. f. Phy. Chemie, t. XXII, p. 614, e t. XLYI, p. 853.

(2) Rendo grazie al Ministero della Marina che mi ha gentilmente concesso di esaminare i registri originali delle statistiche del Mazzuoli, e ai sigg. tenenti di vascello Bettioli e Bertagna, il primo comandante attuale del Balipedio, il secondo collaboratore del Mazzuoli nelle ricerche di cui qui si tratta, i quali, con somma cortesia, mi hanno fornito le spiegazioni di cui abbisognavo.