

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

scopo può essere surrogato da un oculare micrometrico), ritengo che il portoggetti a *microprisma* oltre che alle ricerche mineralogiche e petrografiche si presti a più larga applicazione.

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

Poco più di un anno fa noi abbiamo presentato alla Accademia una Nota su questo stesso argomento (2). Abbiamo in essa dimostrato che i persolfuri d'idrogeno ricchi in zolfo (da H_2S_5 in su) che si ottengono decomponendo i polisolfuri alcalini e alcalino-terrosi, costituiscono per buona parte veri composti chimici e non soluzioni di zolfo in persolfuri più bassi; infatti essi, sciogliendosi p. es. in bromoformio, non subiscono che una parziale decomposizione con eliminazione di zolfo, mentre rimangono in soluzione molecole che possono arrivare certamente fino a H_2S_7 e ad ogni modo non discendono mai al disotto di H_2S_5 . Questo risultato veniva dedotto dagli abbassamenti del punto di congelamento in bromoformio. Naturalmente, come si osservò fino d'allora, non si può così decidere se invece di avere molecole di un determinato tipo, p. es. H_2S_6 , non si abbiano invece miscele di molecole, parte più ricche e parte più povere in zolfo, p. es. di H_2S_7 e H_2S_5 ; il fatto che lo zolfo dei persolfuri elevati rimane combinato in molecole complesse risulta però dimostrato in modo sicuro.

Nello stesso lavoro noi avevamo tentato di distillare nel vuoto i persolfuri preparati, per vedere di ottenere prodotti definiti contenenti meno zolfo. Noi non riuscimmo in tale intento, come prima di noi non vi era riuscito W. Ramsay (3), nè dopo di noi W. Strecker (4), avendosi sempre una tumultuosa decomposizione in zolfo e H_2S .

Le difficoltà contro cui noi e questi autori ci eravamo urtati, furono brillantemente superate da I. Bloch e F. Höhn (5), mediante un ingegnoso artificio. Essi pensarono che la causa della decomposizione fosse l'alcalinità del vetro dei recipienti, ed operarono in vasi ed in ambiente resi acidi con

si osserva il comportamento della linea di Becke; indi si passa, a seconda dei casi, ad un numero più alto o più basso e così di seguito, dimodochè l'indice del liquido resterà compreso fra quello di due vetri consecutivi della serie.

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

(2) Questi Rendiconti, 1907, 2° sem., 745. Pubblicato più in esteso nella Gazz. chim. ital., 1908, II.

(3) Journ. chem. Soc., (2), 12, 857 (1874).

(4) Berl. Berichte, 41, 1105 (1908).

(5) Berl. Berichte, 41, I, II, III Mitteil., 1961, 1971, 1975 (1908).

una corrente di acido cloridrico gassoso secco. Poterono così effettuare la distillazione, da cui ottennero il trisolfuro H_2S_3 e successivamente il disolfuro H_2S_2 . Pel trisolfuro questi risultati furono poi confermati da Schenck e Falke⁽¹⁾, che però non aggiungono nulla di nuovo ai dati B. e H.

Gli interessanti composti isolati da B. e H. non potevano mancare di suscitare il nostro interesse, e noi ci proponemmo di studiarli coi metodi chimico-fisici. Ci ponemmo perciò, fin dallo scorso ottobre, in relazione col dott. I. Bloch, il quale accondiscese gentilmente che queste ricerche sui corpi da lui isolati si facessero nel nostro istituto, del che vivamente lo ringraziamo. Noi abbiamo anzitutto preparato il trisolfuro ed il disolfuro usando lo stesso metodo dei detti autori, e possiamo confermare in tutto le loro indicazioni.

Determinammo poi il peso molecolare di questi due composti in bromoformio, e verificammo che essi corrispondono alle formole H_2S_3 e H_2S_2 , come pel primo di essi avevano già trovato anche Schenck e Falke.

Col trisolfuro da soluzioni aventi le concentrazioni: 1.69, 1.88, 1.14, ottenemmo: $M = 91.1, 94.6, 96.8$, mentre si calcola: $H_2S_3 = 98.2$.

Pel disolfuro da una soluzione di concentrazione 1.22 ottenemmo: $M = 67.1$, mentre si calcola: $H_2S_2 = 66.1$.

Il nostro scopo principale era ora di vedere se, partendo da questi persolfuri bassi, si possa, per aggiunta di zolfo, risalire a quelli più elevati, o se la decomposizione graduale avvenga in un solo senso e non sia invertibile. Le osservazioni di B. e H. rendevano già più verosimile la seconda ipotesi. Infatti, nella Nota dedicata alla discussione teorica⁽²⁾, Bloch osserva giustamente come il disolfuro ed il trisolfuro non preesistano nei persolfuri più elevati, ma si formino da essi solo all'atto della distillazione; inoltre egli osserva che mentre i persolfuri greggi sono solubili in benzolo, una soluzione dello zolfo nel trisolfuro non lo è, ma lascia depositare zolfo, ciò che, almeno qualitativamente, prova che lo zolfo non si ricombina col trisolfuro. Noi applicammo alla risoluzione di questo problema lo stesso metodo crioscopico già usato nelle precedenti esperienze, seguendo però due diversi procedimenti.

1° METODO. — Ponemmo H_2S_3 e H_2S_2 in contatto con zolfo; quando se ne era sciolta una certa quantità, analizzavamo il liquido ottenuto e determinavamo gli abbassamenti crioscopici in bromoformio, confrontandoli con quelli che si dovevano aspettare se lo zolfo si fosse combinato o semplicemente sciolto nel tri- o nel disolfuro.

Col trisolfuro. Ad una certa quantità di H_2S_3 si aggiunse zolfo (circa 1 atomo per 1 mol. H_2S_3), e si lasciò in contatto alla temperatura ordi-

(¹) Berl. Berichte, 41, 2600 (1908).

(²) IV. Mitteil., loc. cit., pag. 1980.

maria per 48 ore. Dopo questo tempo il zolfo non si era sciolto tutto: il liquido limpido decantato fu analizzato e dimostrò di possedere una composizione corrispondente alla formola empirica $H_2S_{3.5}$.

Gr. 0.3894 di questa sostanza, sciolti in gr. 35.59 di bromoformio, diedero un abbassamento $A_1 = 1^{\circ}.47$.

Gr. 0.9117, sciolti in gr. 35.97 di bromoformio, diedero $A_2 = 3^{\circ}.35$.

Pel caso che lo zolfo fosse solo sciolto in H_2S_3 , si calcolano gli abbassamenti: $A_1 = 1.455$ e $A_2 = 3.395$. Diff., -0.015 e $+0.045$.

Se esso fosse combinato, formando un miscuglio di H_2S_4 e H_2S_3 , si calcolerebbe invece: $A_1 = 1.38$ e $A_2 = 3.20$. Diff., -0.11 e -0.15 .

L'esperienza dimostra dunque che lo zolfo non si è ricombinato.

Con disolfuro. Ad una certa quantità di H_2S_2 si aggiunse zolfo (2 atomi) e si lasciò a sè come sopra. Il liquido decantato aveva la composizione empirica $H_2S_{3.08}$.

Gr. 0.2740 sciolti in gr. 31.22 di bromoformio, diedero un abbassamento $A = 1.51$.

Se lo zolfo è puramente sciolto, si calcola $A = 1.42$; se fosse ricombinato $A = 1.26$. L'abbassamento è anche maggiore di quello richiesto dalla prima supposizione: anche qui dunque non si ha traccia di ricombinazione.

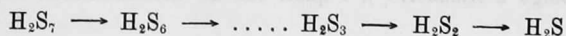
2° METODO. — Si scioglievano H_2S_3 e H_2S_2 in bromoformio e si determinavano i punti di congelamento delle soluzioni; ad esse si aggiungeva poi zolfo e si misurava l'abbassamento ulteriore prodotto da questo. Se esso si fosse ricombinato questo ulteriore abbassamento avrebbe dovuto esser nullo o minore assai del calcolato per la molecola S_8 .

Con trisolfuro. In gr. 38.21 di bromoformio si sciolsero gr. 0.7206 di H_2S_3 avendosi un abbassamento di 2.86. Alla soluzione si aggiunsero gr. 0.2348 di zolfo (circa 1 atomo); si ebbe un ulteriore abbassamento $A = 0.32$. Per zolfo sciolto come S_8 si calcola $A = 0.345$.

Con disolfuro. In gr. 31.45 di bromoformio si sciolsero gr. 0.3836 di H_2S_2 avendosi un abbassamento di 2.615. Alla soluzione si aggiunsero gr. 0.2348 di zolfo (circa 1 atomo). Si ebbe un ulteriore abbassamento $A = 0.325$. Per zolfo sciolto come S_8 si calcola $A = 0.34$.

Anche qui non si ha dunque, nè pel tri-, nè pel disolfuro indizio di ricombinazione, almeno in proporzione sensibile.

Da quanto fu esposto risulta adunque dimostrato che, non solo il trisolfuro per aggiunta di zolfo non rigenera i persolfuri superiori, ma nemmeno il disolfuro rigenera il trisolfuro. La demolizione successiva dei vari persolfuri d'idrogeno:



è dunque una reazione non invertibile. I persolfuri d'idrogeno sono, nelle

condizioni ordinarie di temperatura, composti metastabili, che si possono produrre per reazioni indirette, ma la cui decomposizione una volta iniziata, può procedere per gradi, ma non si può far retrocedere. Accade dunque lo stesso come per il perossido d'idrogeno a temperatura ordinaria. Solo che nello zolfo la tendenza a formare i derivati superiori è maggiore; infatti, per l'ossigeno si conosce solo H_2O_2 ; i perossidi superiori, che dovrebbero corrispondere p. es. ai perossidi di potassio, di rubidio ecc., non solo non si poterono isolare, ma nemmeno si potè dimostrare rigorosamente la loro presenza in soluzione.

Siccome Sabatier ⁽¹⁾ dimostrò che anche i persolfuri d'idrogeno sono composti endotermici è probabile che essi, come H_2O_2 , potranno formarsi stabilmente a temperature molto elevate da H_2S più zolfo.

Nelle esperienze qui descritte, come in quelle appresso indicate, fummo validamente coadiuvati dal dott. M. Amadori, al quale facciamo qui i nostri ringraziamenti.

In una conferenza tenuta nello scorso ottobre in Firenze il prof. Paternò ha rivolto una severa critica al metodo seguito da me e da Borgo nel nostro primo lavoro; tali critiche ha ripetuto in modo anche più aspro in una Nota posteriore pubblicata in questi Rendiconti (1908, 2° sem., pag. 627). Debbo quindi rispondergli qui colla brevità a cui mi costringe la scarsità dello spazio concesso in questa pubblicazione.

Nella breve risposta che gli feci verbalmente a Firenze, io osservai che il metodo da noi seguito era lo stesso usato da lui con alcuni suoi scolari, per dimostrare l'esistenza in soluzione di polioduri e simili composti. Il prof. Paternò se la prende con questa mia affermazione destinata forse a produrre qualche impressione ma tutt'altro che esatta. Dove sia l'inesattezza non vedo. Il metodo consiste sostanzialmente in questo: Si sciolgono due sostanze od un loro miscuglio in un solvente; dall'abbassamento crioscopico *totale* si calcola il numero delle molecole esistenti nella soluzione e si deduce quindi se le due sostanze siano combinate o solo mescolate. Che questo abbassamento totale si produca sciogliendo le due sostanze una dopo l'altra, come fanno il prof. Paternò e i suoi scolari, o tutte e due assieme, come facevamo noi, non ha evidentemente influenza alcuna sull'essenza del metodo.

Una seconda obbiezione è che la grandezza molecolare S_8 dello zolfo in soluzione non è sufficientemente dimostrata, perchè in vari solventi si hanno notevoli oscillazioni. Ciò che accade in altri solventi non interessa nel caso speciale; per il bromoformio ho già risposto col lavoro fatto eseguire da Borgo e Amadori ⁽²⁾, i quali con 28 determinazioni concordantis-

⁽¹⁾ Compt. Rend., 91, 53 (1880).

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1909, 1° sem., 138.

sime hanno dimostrato l'esattezza della formola S_8 . Anche l'esattezza della costante crioscopica $K = 144$ del bromoformio, determinata nel suo Istituto da Ampola e Manuelli⁽¹⁾, è posta in dubbio dal prof. Paternò. Anche per questo, rinvio alla Nota di Borgo e Amadori; solo dirò che collo zolfo si ha dalle 28 determinazioni succitate una media di 144.1.

Infine il prof. P. per dimostrare la non sufficiente sensibilità del metodo, fa una serie di misure, sciogliendo in bromoformio miscele di zolfo e di solfuro di carbonio, e da una media di nove esperienze calcola un errore medio di -6.8% per gli abbassamenti osservati in confronto dei calcolati. Senonchè nei calcoli del prof. Paternò sono purtroppo sfuggiti alcuni errori di calcolo numerico. Così pei pesi molecolari apparenti:

esper. 4	M = 98.7	mentre in realtà è	78.1;
" 6	" 90.2	" " "	86.6.

E per gli abbassamenti calcolati:

esper. 5	$\Delta = 2^{\circ}.08$	invece di	$1^{\circ}.66$;
" 6	" 2.40	" " "	2.44.

Nè si creda che ciò abbia poca influenza. Il penultimo errore da cui risulterebbe una differenza *in meno* di 14% , è quello che grava più di tutti sulla differenza media di cui sopra. In realtà l'errore di tale esp. 5 è di 4.2% *in più*.

Ma vi è di più; nelle mie esperienze io non avevo mai abbassamenti superiori a 2 gradi e mezzo; il prof. Paternò calcola invece su esperienze con abbassamenti oltre 4 gradi e mezzo. Togliendo quelle in cui è Δ superiore a 3° , e cioè limitandosi alle esp. 1, 4, 5, 6, 9, 10, 11, si hanno le differenze percentuali rispettivamente: -7.6 , $+11.9$, $+4.2$, $+1.6$, -3.6 , -6.0 , -9.5% . Differenza media: -1.3% .

Ma io ho voluto anche eseguire una serie di esperienze colle stesse sostanze, sciogliendo però, a differenza del prof. Paternò, CS_2 e zolfo pesati separatamente, il primo in palline, il secondo allo stato solido nel modo consueto; ciò che dà maggiore garanzia di esattezza. Descriverò altrove i particolari sperimentali; dico solo che io presi quasi sempre una proporzione di zolfo assai maggiore, rispetto al CS_2 , di quella usata da Paternò, e ciò per accostarmi di più alle condizioni reali delle mie esperienze coi persolfuri. Ecco ora i risultati sommarii:

(1) Gazz. chim., 25, II, 91 (1895).

Bromoformio gr.	CS ₂ gr.	Zolfo gr.	Abbassam. totale osservato	Abbassam. totale calcolato	Differenza	Differenza percentuale
30.60	0.3503	0.0689	2.205	2.29	- 0.085	- 3.7 %
30.48	1133	3812	1.365	1.405	- 0.04	- 2.8 »
30.82	1220	4486	1.525	1.57	0.045	- 2.9 »
30.24	1392	3724	1.52	1.56	0.04	- 2.5 »
31.46	1218	3962	1.425	1.425	0.00	0.0 »
31.18	0892	4083	1.265	1.275	- 0.01	- 0.7 »
30.98	0876	3118	1.095	1.10	0.005	- 0.4 »
37.37	1712	6648	1.815	1.865	0.05	- 2.1 »
40.13	2352	7482	2.105	2.15	0.045	- 2.1 »
36.81	0842	2000	0.72	0.735	0.015	- 2.0 »
36.72	1530	2396	1.145	1.155	0.01	- 0.9 »

Si vede dunque dai risultati delle esperienze mie e di Paternò che gli abbassamenti totali osservati in misure del genere di quelle fatte da me e Borgo sui persolfuri possono esser affetti da errori in meno, la cui media non oltrepassa il 2 %. Introducendo una correzione del 2 % nei pesi molecolari apparenti trovati da me e Borgo per i persolfuri (che oscillano fra 184 e 276), si hanno differenze di 4 a 6 unità, mentre le differenze fra i calcolati per l'esistenza di molecole H₂S₅ e H₂S₆ variano da 14 a 20, e fra H₂S₅ e H₂S₇ da 30 a 40. Chi confronti ora la nostra tabella (l. c. pag. 753), vedrà subito come le nostre conclusioni sostanziali non subiscono da ciò nessuna variazione.

Ma il prof. Paternò ha anche voluto citare contro di noi i lavori di Bloch e Höhn. Egli dice infatti: « Ma 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 Bloch e Höhn, i quali hanno dimostrato che il polisolfuro d'idrogeno grezzo, non è già un miscuglio di H₂S₅, H₂S₆, H₂S₇ e forse anche H₂S₉, ma contiene invece i solfuri H₂S₂ e H₂S₃ che gli autori hanno isolato allo stato di purezza ».

Il prof. Paternò deve aver letto con poca attenzione le Note di B. e H. per fare una affermazione così contraria alla realtà dei fatti. Non solo B. e H. non hanno mai dimostrato cioè che il prof. Paternò attribuisce loro, ma Bloch ha anzi detto proprio tutto il contrario, come risulta già da quanto fu scritto nella prima parte di questa Nota.

Dice infatti Bloch (l. c., pp. 182-83): « *Das Hydrotrisulfid ist aber nicht der letzte Körper dieser Reihe H₂S_n* (1). Abgesehen..., dürfte die Existenz höherer S-H-Verbindungen mit Sicherheit aus folgender Ueberlegungen hervorgehen: H₂S₂ dürfte deshalb in dem rohen Wasserstoffper-

(1) Sottolineato dall'autore nell'originale.

« sulfid, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge enthalten, sondern
« erst bei der Destillation, etwa aus H_2S_3 entstanden sein. Aber auch H_2S_3
« dürfte nur zum geringen Teil im rohen Wasserstoffpersulfid enthalten sein ».
E qui Bloch fa il ragionamento già riportato in principio per dimostrare che
i polisolfuri elevati son diversi dalla soluzione di zolfo nel trisolfuro. «
« daraus ist der Schluss zu ziehen, dass der Schwefel zum grössten Teil nicht
« physikalisch gelöst, sondern *chemisch gebunden* ⁽¹⁾ ist. Danach ist es sehr
« wahrscheinlich dass, wie H_2S_2 aus H_2S_3 , auch H_2S_3 selbst aus höheren
« Wasserstoffpolysulfiden entstanden ist, dass die Destillation, wie wir sie
« durchführen, zum grössten Teil einen Abbau höherer Wasserstoffpolysulfide
« vorstellt ». Lascio a chi legge il giudicare.

Il prof. Paternò cita poi una frase di Schenck e Falke (l. c.) in cui si dice
che i loro risultati (che non sono che una incompleta conferma dei lavori
di Bloch) sono in « *Gegensatz* » coi miei. Chi legga quella Nota senza pre-
venzione, vedrà come quella parola non possa riferirsi che al risultato della
distillazione, riuscita a Bloch e non riuscita a noi, come 30 anni prima
non era riuscita a W. Ramsay. In realtà la contraddizione vi sarebbe solo
se noi, in seguito all'esito negativo dei nostri tentativi, avessimo escluso
l'esistenza dei persolfuri inferiori; naturalmente noi ci siamo ben guardati
dal trarre una conseguenza così errata, nè si potrà trovare nella nostra Nota
il minimo accenno a ciò.

Concludendo, io credo di aver dimostrato che le osservazioni del pro-
fessore Paternò non hanno potuto infirmare minimamente le conclusioni a
cui io e Borge eravamo giunti.

*Mineralogia. — Studi intorno a minerali sardi: Mimetite
del giacimento cuprifero Bena (d) e Padru (Ozieri)* ⁽²⁾. Nota del
dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

La presenza della *mimetite* nel giacimento cuprifero Bena (d) e Padru
fu notata per primo dal prof. Lovisato, che per insufficienza di materiale,
non potè suo malgrado darne uno studio completo e particolareggiato ⁽³⁾.

Quantunque in questa concessione i lavori di ricerca non sieno stati
tuttora ripresi, pure, non senza fatica, ho potuto raccogliere bei campioni di
questa rara specie minerale, riguardante due varietà: una gialla, che trovai
in prevalenza, l'altra incolore o bianchiccia, invero molto scarsa. Della prima

⁽¹⁾ Sottolineato dall'autore nell'originale.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽³⁾ Lovisato, *Vanadinite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera Bena (d) e
Padru presso Ozieri (Sassari)*.