

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Ricerche sui polisolfuri di calcio* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Intorno ai polisolfuri di idrogeno ⁽³⁾, di ammonio ⁽⁴⁾, dei metalli alcalini ⁽⁵⁾, di alcuni metalli pesanti ⁽⁶⁾ e di alcune basi organiche ⁽⁷⁾, furono eseguite nell'ultimo ventennio numerose ed esaurienti ricerche. Invece, intorno ai polisolfuri dei metalli alcalino-terrosi, non si hanno lavori recenti e le nostre conoscenze sono molto incomplete. Specialmente i dati che si trovano nella letteratura sui polisolfuri di calcio (che pure erano noti, in soluzione, fino agli alchimisti arabi del medio evo) sono incerti e contraddittori.

L'esistenza di un bisolfuro di calcio, affermata da Herschell, Thenard, Berzelius, venne negata da Schöne e da Geuther. Secondo Schöne, il così detto bisolfuro, preparato bollendo zolfo nel latte di calce, è un polisolfuro basico della formula $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Secondo Geuther, ha la formula $2\text{CaO} \cdot \text{CaS}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Berzelius descrive, oltre al bisolfuro, un pentasolfuro di calcio solubilissimo e non cristallizzabile che si forma trattando a caldo, con un eccesso di zolfo, una sospensione di solfuro di calcio nell'acqua.

Secondo Schöne, per azione dello zolfo sul solfuro di calcio, si forma soltanto CaS_4 che non può venir isolato allo stato solido. Se lo zolfo è in difetto, una parte del solfuro di calcio si decompone in solfidrato e idrato di calcio, e quest'ultimo si combina col tetrasolfuro formando un altro polisolfuro basico cristallizzato $4\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, al quale Geuther attribuisce invece la formula $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Infine, secondo Divers e Shimidzu, ai quali dobbiamo le ultime ricerche (1884) in argomento, il tetrasolfuro di calcio non esiste. Sciogliendo zolfo a caldo in una soluzione di solfidrato di calcio, si ha sviluppo di idrogeno solforato e formazione di CaS_5 , anche se lo zolfo è in difetto. Nemenno il CaS_5 è stato isolato allo stato solido.

Riassumendo: 1° nessun polisolfuro di calcio è stato ottenuto allo stato solido cristallino; 2° dalle soluzioni dei polisolfuri di calcio possono cristal-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 2 luglio 1914.

⁽³⁾ G. Bruni e A. Borgo, *Gazz. chim.*, 38, I, 279 (1908); Bloch, *Höhn Ber.*, 41 (1908).

⁽⁴⁾ Bloxam, *Journ. chem. Soc.*, 67, 306 (1895).

⁽⁵⁾ Küster, Heberlein *Z. anorg. Chem.*, 43, 53 (1905); 44, 431 (1905); W. Biltz e Wilke, *Dörfurt. Z. anorg. Chem.*, 48, 297 (1906).

⁽⁶⁾ Hofmann e Höchtlen *Ber.*, 36, 3090 (1903); 37, 245 (1904).

⁽⁷⁾ G. Bruni e A. Borgo, *Chemikerztg* (1907), 1295.

lizzare sali basici di composizione ancora incerta; 3° non è ancora certa l'esistenza del tetra-e del pentasolfuro di calcio.

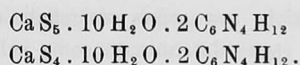
Nello studio di altri polisolfuri vennero utilizzati metodi fisico-chimici; per i polisolfuri di sodio, determinazioni di potenziale elettrico e di solubilità; per i polisolfuri di rubidio e di cesio, l'analisi termica; per i polisolfuri d'idrogeno, misure calorimetriche e determinazioni crioscopiche.

Tutti questi metodi non mi sembrano applicabili ai polisolfuri di calcio per la piccola solubilità dell'idrato di calcio, e perchè le soluzioni di questi polisolfuri non sono mai pure, ma contengono solfidrato, solfito, iposolfito.

Io ho pensato di applicare ai polisolfuri di calcio il mio metodo di *fissazione dei sali idrati labili* ⁽¹⁾ mediante l'esametilentetrammina. Da me, da F. Calzolari e in seguito anche da G. Scagliarini e da G. Rossi furono descritti in questi ultimi anni numerosi composti di sali idrati con l'esametilentetrammina e sotto forma di composti con questa base vennero ottenuti, allo stato solido e ben cristallizzati, parecchi sali che in causa dell'instabilità dei loro anioni o di reazioni secondarie alle quali questi danno origine, non si erano mai potuti isolare dalle loro soluzioni: ad esempio i persolfati di magnesio, manganese, cobalto, nickel ⁽²⁾, il nitrito manganoso ⁽³⁾, l'iposolfito rameico ⁽⁴⁾, ecc.

Anche sui polisolfuri di calcio, l'esametilentetrammina si è dimostrata un prezioso agente fissatore degli idrati labili.

Io ho potuto ottenere, in bei cristalli prismatici giallo-aranciati, i seguenti composti di addizione:



Il primo si ha per doppio scambio in soluzione tra pentasolfuro di ammonio e cloruro di calcio in presenza di esametilentetrammina: il secondo venne preparato in modo analogo impiegando una soluzione di polisolfuro di ammonio meno ricco in zolfo. Si ottiene l'uno o l'altro di questi composti, o una miscela dei due, facendo agire l'esametilentetrammina sopra soluzioni di polisolfuro di calcio preparate con calce e zolfo o con solfidrato di calcio e zolfo, e dalla natura del composto di addizione che si ottiene, si ha un'indicazione sulla natura del polisolfuro o dei polisolfuri contenuti nelle soluzioni impiegate.

Così io ho potuto mettere in chiaro che nella soluzione aranciata che si ha bollendo zolfo nel latte di calce, è contenuto il tetrasolfuro di calcio,

⁽¹⁾ G. A. Barbieri e F. Calzolari, Rendiconti Acc. Lincei, 19, II, 584 (1910).

⁽²⁾ G. A. Barbieri e F. Calzolari, Z. anorg. Chem., 71, 347 (1911).

⁽³⁾ G. Scagliarini, Rendiconti Acc. Lincei, 21, II, 88 (1912).

⁽⁴⁾ G. Rossi, Gazz. chim. ital., 42, II, 185 (1912).

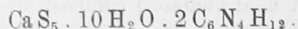
mentre in quella, che si ottiene saturando con zolfo una soluzione di solfidrato di calcio, è contenuto il pentasolfuro.

Non si può certamente escludere, in base a questi risultati, l'esistenza in dette soluzioni, di polisolfuri a contenuto minore di zolfo. È probabile, se esistono, che i loro composti di addizione con l'esametilentetrammina siano molto solubili e che nelle condizioni sperimentali realizzate non si separino allo stato solido.

Ricerche analoghe ho intrapreso sui polisolfuri di magnesio.

PARTE SPERIMENTALE.

Pentasolfuro di calcio idrato ed esametilentetrammina.



50 cc. di ammoniaca al 20 % vengono saturati con idrogeno solforato; poi si aggiunge un grande eccesso di fiori di zolfo e si scalda per un quarto d'ora a 40°-50°.

Nel liquido rosso raffreddato e filtrato si aggiungono 10 cc. di una soluzione di CaCl_2 al 50 % e 40 cc. di una soluzione satura a freddo di esametilentetrammina. Si ottiene tosto un abbondante precipitato cristallino giallo-aranciato che viene separato e spremuto alla pompa e lavato con alcool.

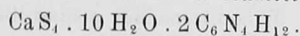
In questo prodotto, seccato all'aria fra carta da filtro, si dosò lo zolfo come SO_4 previa ossidazione con acqua ossigenata al 30 % in presenza di soda caustica: il calcio venne determinato come solfato: l'azoto col metodo Kjeldhal.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

	Calcolato per	Trovato
	$\text{CaS}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Ca	6,06	5,99
S	24,28	24,41
N	16,97	17,40

Il composto di addizione del pentasolfuro di calcio con l'esametilentetrammina cristallizza in prismi giallo-aranciati, abbastanza stabili all'aria, non igroscopici. È poco solubile in alcool, molto più solubile in acqua con parziale decomposizione e con separazione di zolfo. Dalle soluzioni acquose concentrate, per aggiunta di alcool o di esametilentetrammina, cristallizzano dei prodotti giallo-aranciati che per un atomo di calcio contengono otto atomi di azoto, dieci molecole d'acqua e una quantità di zolfo che sta fra i quattro e i cinque atomi. Probabilmente sono miscele del composto di addizione del pentasolfuro con quello del tetrasolfuro.

Tetrasolfuro di calcio idrato ed esametilentetrammina



In 50 cc. di ammoniaca al 20 %, dopo saturazione con idrogeno solforato, si sciolgono, a caldo, gr. 2,5 di zolfo, poi si procede come nella preparazione del composto precedente.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{CaS}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Ca	6,46	6,32-6,50
S	20,74	20,1-20,5
N	18,12	17,62-17,97-18,35

Il composto di addizione del tetrasolfuro si presenta in cristalli prismatici aranciati ed è solubile in acqua senza apparente alterazione. Per aggiunta di alcool o di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ alle sue soluzioni concentrate, cristallizzano, con scarso rendimento, dei prodotti che contengono, per un atomo di calcio, due molecole di esametilentetrammina, dieci molecole di acqua e un po' più di quattro atomi di zolfo. Ciò si può spiegare ammettendo che, nell'atto della soluzione, si abbia una parziale decomposizione del tetrasolfuro e che lo zolfo che si libera dia origine a un po' di pentasolfuro.

*Azione dell'esametilentetrammina
sopra soluzioni di polisolfuri di calcio.*

In un pallone di vetro si scaldano per tre ore all'ebollizione 500 cc. di acqua con 60 gr. di calce viva e 20 gr. di zolfo. Il liquido rosso-bruno che si ottiene, raffreddato e filtrato dà, per aggiunta di una soluzione concentrata di esametilentetrammina, un precipitato cristallino (I) che all'analisi risultò essere il composto di addizione del tetrasolfuro. Un composto quasi identico (II) si ottiene impiegando nella preparazione del polisolfuro di calcio 60 gr. di zolfo e 20 gr. di calce.

	Calcolato per	Trovato	
	$\text{CaS}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	I	II
Ca	6,46	6,48	6,33
S	20,74	21,2	20,54
N	18,12	17,97	18,25

In 50 cc. di latte di calce preparato con 5 gr. di calce viva purissima si fa passare fino a rifiuto una corrente d'idrogeno solforato in modo che quasi tutta la calce passi in soluzione. Si filtra, si aggiunge un eccesso di zolfo al filtrato e si scalda a bagno-maria finchè non si ha più sviluppo di

idrogeno solforato. Si ottiene così un liquido rosso nel quale l'aggiunta di esametilentrammina determina un precipitato cristallino che all'analisi risultò essere il composto di addizione del pentasolfuro.

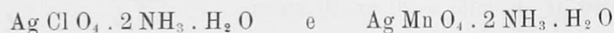
	Calcolato per	Trovato
	$\text{CaS}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	
Ca	6,06	6,33
S	24,28	24,08
N	16,97	17,57

Chimica. — *Isomorfismo fra perclorati e permanganati* ⁽¹⁾.
Nota di G. SCAGLIARINI e A. MARANGONI ⁽²⁾, presentata dal Socio
G. CIAMICIAN.

I. W. Retgers ⁽³⁾ a proposito dell'isomorfismo fra permanganati e perclorati dei metalli alcalini, mise in rilievo il fatto che da una soluzione calda di perclorato e permanganato di argento si separano cristalli di perclorato di argento colorati in verdognolo dal permanganato.

Da ciò questo autore trasse la conclusione che i due sali, quantunque entro limiti ristrettissimi, sono fra loro isomorfi.

Se però si fosse potuto fare entrare rispettivamente in ciascuna molecola dei due composti altri aggruppamenti atomici identici, in modo che il rapporto fra parte isomorfogena e parte in comune ai due sali fosse ancora diminuito, od in altre parole se l'edificio molecolare loro fosse diventato meno dissimile, era da attendersi altresì un aumento nella miscibilità dei due composti allo stato solido. Questo riuscimmo a dimostrare ricorrendo al perclorato e permanganato di argento ammoniacale. Il primo sale preparato da Mitscherlich, non fu mai analizzato; il secondo venne analizzato da Klobb ⁽⁴⁾, il quale gli attribuì la formula $\text{Ag Mn O}_4 \cdot \text{NH}_3$. Dalle nostre analisi risultano avere rispettivamente le formule:



Dalle soluzioni dei due sali si possono ottenere cristalli misti, i quali contengono sino il venticinque per cento circa di permanganato disciolto nel corrispondente perclorato. Queste soluzioni solide naturalmente hanno colori

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia l'8 luglio 1914.

⁽³⁾ Zeit. f. Phys. Chemie, VIII, B. pag. 20.

⁽⁴⁾ C. R. 103, 384 (1886).