mezzo d'istrumenti dotati di una grande sensibilità e di tutta la precisione, è giunto a trovare per la quantità di azione chimica, necessaria alla produzione di un effetto notevole di elettricità, sia statica sia dinamica, un numero sì infinitamente piccolo, che l'immaginazione ne è spaventata. Basterebbe infatti, secondo Peltier, l'ossidazione della decima parte di duemila e centotrentasei quadrilionesimi di milligrammo di zinco ($0^{\text{mm}},000000000002136$) per produrre una quantità d'elettricità statica capace di far divergere di un grado l'ago del suo elettrometro, e l'ossidazione di centocinquanta bilionesimi ($0^{\text{mm}},0000000151$) di zinco, per produrre una elettricità dinamica capace di far deviare di un grado l'ago del suo galvanometro.

Così, nel tempo stesso che non si riporrà una fiducia implicita nella esattezza rigorosa dei risultati che abbiamo esposti, non si potrà però negare (quando si veggono tre Fisici tanto abili nell'arte di sperimentare giungere con tre metodi differentissimi alla medesima conseguenza) la verità di questo principio, che una prodigiosa quantità di elettricità si sviluppa nell'azione chimica la più debole.

INTORNO AL SOLFO VISCHIOSO E AD UN NUOVO MODO DI OTTENERE IL SOLFO IN GROSSI CRISTALLI OTTAEDRICI; di F. SELMI e G. MISSAGHI.

Uno di noi osservò, fino dal 1842, che alcune piriti trattate coll'acido nitrico concentrato danno fiocchi di solfo che poi si ossida e si trasforma in acido solforico; ma che raccolti in tempo sono molli, elastici, ed hanno uopo di alcune ore per solidificarsi. Posteriormente riconobbe che ogniquale volta avvenga reazione tra l'acido solfidrico ed un corpo desidrogenante d'onde nasca un qualche prodotto acido, separasi solfo molle, il quale vide nascere eziandio dai sali degli acidi politionici quando il loro acido si scompone; dal vapore di solfo condensato in recipiente in cui affluiva vapore di acqua; ovvero dal solfo distillato in corrente del detto vapore acquoso.

Lo stesso notò eziandio che il precipitato di solfo ingenerato dai due gas acido solforoso ed acido solfidrico, gorgoglianti nell'acqua, può mescolarsi coll'acqua pura, in forma di emulsione e di pseudosoluzione; onde lo chiamò *solfo pseudosolubile*; in cui nel 1832, come fu pubblicato in un opuscolo colla data di Torino (1), trovò una nuova modificazione allotropica del solfo, il *solfo vischioso*, dalla associazione del quale con taluno degli acidi tionici liberi, formatosi nello stato nascente degli uni e dell'altro, ha origine il solfo pseudosolubile.

Fino d'allora dimostrò, 1°. che il solfo vischioso mantiensì inalterato alcune ore, indi s'indura a poco a poco; 2°. che non contiene principi eterogenei dai quali riceva quella data consistenza; 3°. che ha un odore tutto suo, somigliante a quello degli acidi tionici in istato di scomposizione ed al bisolfuro d'idrogeno molto diluito.

Non gli riescì giammai di conseguire il solfo vischioso in istato di purezza, poichè raccolse sempre misto ad altri solfi, ed in specie a quello che cristallizza in ottaedri dal solfuro di carbonio; e neppure trovò un processo di preparazione dal quale raccoglierlo in copia grande.

Noi ci accingemmo a cercare il processo desiderato, e primamente ripigliammo il consueto dei due gas acidi solfidrico e solforoso, procurando di disporre l'apparecchio in modo, che ciascuno dei due gas si producesse regolarmente osservando quelle proporzioni le quali pareissero opportune all'intento. Avendo per due volte visto deporsi un precipitato di solfo molle, pellucido, quasi come trementina, c'ingegnammo di scoprire le circostanze favorevoli a tale effetto; e sempre invano: il precipitato variò dal più al meno molle e quasi sempre apparve opaco, senza nulla indovinare delle cagioni apportatrici delle differenze.

La poltiglia di solfo precipitato come si disse, fu raccolta da noi sopra feltro, indi posta sotto doppi di carta ad asciugare finchè acquistasse coerenza e la semitrasparenza

(1) Del solfo pseudosolubile e del solfo molle; cenni di Fr. Selmi. Torino, Tipografia Favale.—V. anche il *Journal de Pharmacie*. Turin 1832.

di una massa molle e vischiosa: ne levammo la carta aderente col semplice passarvi sopra il dito bagnato. Questo solfo è il solfo pseudosolubile, imbevuto di acidi tionici che gli trasfondono molta acidità, e da cui esala di continuo idrogeno solforato, la cui origine vuolsi attribuire alla scomposizione dell'acido tionico.

Il solfo pseudosolubile tuffato nel solfuro di carbonio vi si gonfia, e s'indurisce alquanto, il liquido n'estrae solfo: il residuo indiscioltto può stemperarsi nell'acqua, da cui la soluzione di solfato potassico lo precipita, non più in pasta molle ed elastica, ma in fiocchi agglomerati e quasi polverosi.

Il solfuro di carbonio messo ad evaporare lentamente non abbandona, come farebbe qualora fosse saturo del solfo comune, cristalli ottaedrici, piccoli e duri, ma comincia ad addensarsi e rendersi come oleoso, ed in allora comincia a deporre cristalli ottaedrici regolarissimi più grossi del consueto. Si decanta il solfo rimasto liquido dai primi cristalli, e si replica altra volta l'operazione; finchè si ha un solfo molle, da cui si fanno sprigionare gli ultimi residui del solfuro di carbonio col mezzo di un blando tepore. Il solfo vischioso non rimane però libero perfettamente da solfo ottaedrico, di cui depone eziandio parecchi cristalli: permane vischioso e molle 24 ore e più, secondo la temperatura, e finalmente si solidifica in crosta opaca senza che vi si manifestino rudimenti di cristallizzazione.

Provammo a riconoscere quanto il solfuro di carbonio ne contenesse disciolto, dopo di averlo per due volte decantato dalle due prime posature di cristalli ottaedrici; il liquido era denso a somiglianza dell'olio: 0^{gr}.773 di liquido contenuti in boccetta di vetro, e mantenuti in bagno ad 80° C. finchè tutto il solfuro di carbonio fosse scomparso ed il solfo solidificato per intiero, lasciarono 0,572 di solfo. Ora 201 di solvente : 572 di soluto :: 36 : 74; proporzioni le quali danno oltre il doppio della solubilità del solfo comune nel solfuro di carbonio. Badisi che operammo con una soluzione a temperatura di 12° C.

Determinare quale sia la solubilità del solfo vischioso

nel solfuro di carbonio non sembraci possibile, per la ragione che si tramescolano in qualsivoglia quantità, il solfo va più rammollendosi di mano in mano fino a perfetta liquidità.

Rinnovammo un'esperienza fatta già altra volta, per determinare se l'odore speciale del solfo vischioso non derivasse da acido solfidrico o polisolfuro d'idrogeno, dacchè eravamo sicuri di avere tolto tutto il solfuro di carbonio nel vuoto ed in presenza della calce, e dacchè la reazione neutra del solfo vischioso ci dimostrò non contenersi acido di sorta alcuna. In boccetta con solfo vischioso sospendemmo carta piombifera, che vi lasciammo fino alla trasformazione del solfo suddetto in solfo duro, e non apparve nessuno indizio d'imbrunimento che indicasse sviluppo di acido solfidrico. Frattanto il solfo vischioso nel soggiacere alla trasformazione perde l'odore proprio che somiglia a quello degli acidi politionici in iscomposizione, e lontanamente a quello del bisolfuro d'idrogeno.

Il solfo vischioso può conservarsi più a lungo qualora tengasi disciolto nel solfuro di carbonio. Nondimeno anche in seno del solvente si trasforma, per cui trovasi che il liquido, col procedere del tempo, ne fornisce sempre tanto meno quanto più passò il giorno in cui fu preparato.

Tentammo se con qualche solvente si potesse scervare dal solfo vischioso quello ottaedrico che gli rimane sempre in dissoluzione; ed a tale effetto ci valemmo dell'alcoole, dell'etere, del cloroformio, delle essenze di lavanda, di cedro, di spigo, di trementina e della benzina, ma come vedrassi senza punto riuscire nell'intento.

L'alcoole fa separare il solfo vischioso dal solfuro di carbonio in forma di una materia pastosa che a poco a poco diventa dura e fragile.

L'etere lo fa precipitare rapidamente; raccolto tosto il precipitato, trovasi che è molle; stato nel quale si mantiene per un'ora circa e poi s'indurisce. Il liquido eterico rimane torbido come un'emulsione e dà per vaporazione cristalli ottaedrici coperti da una pellicella di solfo molle.

Il cloroformio si mescola al solfuro di carbonio col solfo

vischioso, e produce un' emulsione gialla che depone solfo molle, il quale entro lo spazio di alcune ore diventa duro e fragile.

L'*essenza di lavanda* fa deporre immediatamente goccioline di solfo liquido che tosto diventa cristallino. Il liquido posto a svaporare s'intorbida assai e depone nuovo solfo duro.

L'*essenza di cedro* forma una bella emulsione gialla che depone grossi cristalli ottaedrici e regolari di solfo, con pellicella molle.

L'*essenza di spigo* opera a un di presso come quella di cedro.

L'*essenza di trementina* ha un singolare potere di trasformare rapidamente il solfo vischioso in solfo duro. Pezzetti di solfo vischioso molto condensato, immersi nella detta essenza diventano duri in breve; colla quale mescolando solfo vischioso sciolto in solfuro di carbonio, si ha immediatamente un precipitato di solfo in forma di magma che è di polvere non molle nè coerente.

La *benzina* fornisce un' emulsione gialla da cui si depone poco solfo molle e molto solfo indurito e cristallino.

Non avendo conseguito per la via descritta il fine di separare i due solfi misti nel solfo vischioso, ci volgemmo ad immaginare altri metodi di preparazione, nella speranza di trovarne uno da cui si potesse raccogliere il nuovo solfo senza mistura di solfo comune; e tentammo il cloruro di solfo, nel quale facemmo passare una corrente d'idrogeno solforato, che puramente disseccammo per una lunga colonna di cloruro di calcio.

I due corpi reagirono con formazione di acido cloridrico e posatura di solfo alquanto molle, ma evidentemente reso tale da un po' di cloruro di solfo di cui tornò quasi impossibile poterlo purificare. Ripetemmo l'operazione a temperatura ordinaria ed a blando calore, e n'avemmo sempre solfo che si mantenne molle finchè gli rimase aderente cloruro di solfo. Provammo a sciogliere il detto solfo nel solfuro di carbonio ed a svaporare il liquido; il residuo della evaporazione fu solfo un po' molle che tratteneva con se

pertinacemente il tenue avanzo di cloruro di solfo, da cui l'acido solfidrico non valse a liberarlo.

Sperimentammo il bisolfuro d'idrogeno coll'iodio, e ne ottenemmo un magma bruno, nel quale la reazione procedette a rilento, e che fornì solfo indurito quando si venne a levare l'iodio che era commisto col precipitato.

Finalmente facemmo sciogliere il bisolfuro d'idrogeno nel solfuro di carbonio fino a soluzione piuttosto satura, indi vi conducemmo a gorgogliare lentamente una corrente di cloro secco. Ne nacquero vapori copiosi di acido cloridrico. Seguitammo fino al punto che le bolle di cloro cominciassero a colorare di giallo rosso il liquido; indizio della formazione del cloruro di solfo. Il solfuro di carbonio tiene disciolto molto solfo vischioso, che abbandona per vaporazione, ed a cui resta unita una picciol cosa di acido cloridrico, da cui si purifica con lavacri operati dall'alcoole. Prende l'odore degli acidi politionici in iscomposizione e le qualità del solfo vischioso.

Dallo sciogliere il bisolfuro d'idrogeno nel solfuro di carbonio apprendemmo un mezzo opportunissimo per preparare solfo ottaedrico in grossi cristalli, di una limpidezza perfetta, tali che noi crediamo non fossero stati conseguiti mai da altri se non con tempo assai lungo e dispendio d'una grande abbondanza di solfuro di carbonio.

Si fa soluzione quasi satura di bisolfuro d'idrogeno nel solfuro di carbonio: si chiude in vaso di vetro con tappo di sovero e si lascia in riposo finchè s'intorbida per deposizione di un leggiero precipitato bianco: si feltra, si rinchiude nel vaso e si ripete la feltrazione caso che occorra. Quando il liquido si mantiene limpido, ponsi in sito fresco col tappo così calcato che lasci sfuggire a mala pena l'acido solfidrico svolgentesi dal bisolfuro d'idrogeno che si scompone. Dopo due o tre giorni compaiono due o tre cristalli che ingrossano in breve, e vanno nutrendosi sempre più, senza deposizione di altri cristalli minori, finchè raggiungono un grado di grossezza straordinaria. Hanno un magnifico color cedrino, ed una trasparenza dei più limpidi cristalli colorati che si conoscano.

Potrebbe nei lettori, vista la tenacità colla quale aderiscono col solfo vischioso sostanze che potrebbero rammollirlo, nascere il dubbio, non avesse origine la vischiosità dalla aderenza di quei corpi eterogenei, in quel modo che le resine sono fatte molli da un po' di olio essenziale, o l'acido benzoico perde la forma cristallina per un po' di materia resinosa che gli aderisce e lo accompagna perfino nelle combinazioni. Anche in noi venne il sospetto: ma bastarono a dileguarlo le seguenti considerazioni.

1°. Uno di noi, in un lavoro precedente già mentovato, osservò che il solfo molle, introdotto in campanella piena di mercurio, e scaldata non produce gaz alcuno quando si fa trasformare in solfo solido, per riscaldamento:

2°. Il solfo vischioso preparato col primo processo e raccolto dal solfuro di carbonio non contiene acidi di sorta, nè sviluppa acido solfidrico mentre s'indurisce:

3°. Il solfo comune non acquista rammollimento quando si mesce con tenue quantità di bisolfuro d'idrogeno, nè di un acido politionico, nè di acido cloridrico gassoso.

In altro lavoro continueremo le indagini su questa singolare maniera di essere del solfo.

DELL' AZIONE DELL'ACIDO NITRICO SOPRA IL SAL VERDE DI MAGNUS, di M. PEYRONE.

È noto che il sal verde di Magnus si trasmuta sotto l'azione dell'acido nitrico nelle serie saline di Raewschy, o in quella di Gros.

Raewschy fa dipendere la differenza dei risultati dalla quantità, relativamente al sal verde, maggiore, o minore di acido, che si adopera nella reazione.

Dalle mie esperienze risulta che alla temperatura debbasi piuttosto riferire la cagione.

In queste mie ricerche comparative, sopra gli isomeri del sal di Magnus, conveniva scegliere una temperatura invariabile; e siccome la reazione dell'acido nitrico sopra questi composti è piena e completa sotto i 100°, è naturale che io abbia dato la preferenza a quella del bagno a acqua bollente.