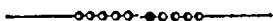


do con un carburo isomero atto a formare un cloridrato liquido, poichè il rapporto fra questi due carburi dovrebbe essere almeno quello di  $86 : 14 = 6 : 1$ , relazione troppo complicata per essere probabile.

L'azione dell'acido idroclorico sopra una soluzione alcoolica di canfene è egualmente contraria alla ipotesi precedente.

La trasformazione del canfene in monocloridrato solido, o canfora artificiale, termina di stabilire come il carburo sia realmente la base di questo cloridrato, poichè l'analisi e la sintesi concorrono ad una tale conclusione.



#### FATTI RELATIVI A' DIVERSI STATI DEL SOLFO ISOLATO DALLE SUE COMBINAZIONI; DI CLOËZ.

*Corrispondenza particolare del Nuovo Cimento.*

I Chimici partigiani delle teorie elettro-chimiche dualistiche o d'antagonisma, sono indotti a considerare certi corpi come suscettibili di potere esistere in varie loro combinazioni sotto due stati opposti, funzionando nelle une da elemento elettro-negativo o comburente e nelle altre al contrario da elemento elettro-positivo o combustibile; il cloro per esempio offre il primo di questi stati nell'acido cloridrico, ne' cloruri, ed il secondo negli acidi ipercoloroso, cloroso, clorico, e perclorico; nella stessa guisa il solfo nelle sue combinazioni coll'idrogeno ed i metalli è riguardato come elettro-negativo, mentre ne' composti numerosi che genera coll'ossigeno, col cloro, col bromo è in uno stato elettrico opposto, cioè elettro-positivo.

Alcuni Chimici come Berzelius distinguono questi due stati cominciando le formole chimiche, destinate a rappresentare la composizione de' corpi, per l'elemento elettro-po-

sitivo e terminandole per l'elemento elettro-negativo. Così l'acido cloridrico è espresso dalla formola  $\text{HCl}$  e l'acido clorico dalla formola  $\text{ClO}^3$ ; per lo stesso principio, l'acido solfidrico ed i solfuri si scrivono  $\text{HS}$ ,  $\text{RS}$ , mentre gli acidi solforoso, solforico, iposolforico sono rappresentati dalle formole  $\text{SO}^2$ ,  $\text{SO}^3$ ,  $\text{S}^2\text{O}^3$ .

Si può domandare se gli stati elettrici essenzialmente relativi de' corpi combinati si manifestano per via di differenze sensibili nelle proprietà de' corpi isolati dalle loro combinazioni. Per quanto concerne il solfo in particolare esiste forse una relazione costante fra la parte che deve sostenere questo corpo nelle sue combinazioni, e fra i differenti stati che presenta nell'atto della sua separazione?

La questione promossa in questi ultimi tempi da Berthelot è stata da lui affermativamente risolta. Secondo questo Chimico: *I differenti stati del solfo libero possono restringersi a due varietà fondamentali corrispondenti al doppio ufficio del solfo nelle sue combinazioni; se esso funziona da elemento elettro-negativo o comburente analogo al cloro, all'ossigeno, si manifesta sotto forma di solfo cristallizzabile, ottaedrico, solubile nel solfuro di carbonio; se viceversa funziona da elemento elettro-positivo o combustibile analogo all'idrogeno ed a' metalli, si manifesta sotto forma di solfo amorfo, insolubile ne' dissolventi propriamente detti.* La proposizione di Berthelot è tanto ingegnosa di fondo quanto seducente per la forma. Essa è intimamente d'accordo colla questione dell'isomerismo e se fosse generalmente vera formerebbe uno de' punti più importanti della teoria chimica.

Ho avuto l'occasione di fare recentemente un gran numero di osservazioni che non mi permettono di adottare questo modo di vedere; le diverse modificazioni del solfo separato dalle sue combinazioni mi sembrano doversi attribuire più di sovente alle condizioni fisiche in mezzo alle quali questo corpo prende origine, e qualche volta ancora all'influenza degli agenti chimici che incontra nell'atto di sua separazione. Mi sono accertato che si può in generale estrarre a piacere da una stessa combinazione solforata del solfo insolubile o solubile e che lo stato di questo corpo di-

rende meno dalla natura della combinazione medesima, che dal processo impiegato per operarne la separazione.

Il mio lavoro comprende più fatti nuovi, e s'appoggia inoltre sopra fatti conosciuti di cui ho potuto constatare l'esattezza. Ecco il riassunto delle mie sperienze:

1°. Solfo estratto da' cloruri o dal bromuro di zolfo — Fordos e Gelis hanno osservato pe' primi la formazione del solfo amorfo insolubile per mezzo della decomposizione del cloruro di solfo in presenza dell'acqua, quando s'impiega questo liquido in eccesso avendo cura inoltre di rinnovarlo più volte nello spazio di 5 o 6 giorni. Il solfo separato è quasi totalmente insolubile nel solfuro di carbonio, contiene solo da 0,12 a 0,20 di solfo solubile cristallizzabile. Ma si ottengono risultati affatto differenti, se si determina lentissimamente la decomposizione del cloruro. In questo caso il solfo isolato può contenere sino a 0,95 di solfo definitivamente solubile e cristallizzabile. L'esperienza si eseguisce esponendo all'aria il cloruro giallo distillato, o il cloruro rosso saturo di cloro in un tubo chiuso a punta effilata e rotta, o in una boccia mal chiusa; la reazione non si compie che dopo un tempo lunghissimo ma che necessariamente varia secondo lo stato igrometrico dell'aria, di cui l'umidità soltanto produce la decomposizione del cloruro esposto alla sua azione: il solfo cristallizza a misura che si separa, lo si ottiene finalmente sotto forme di grossi cristalli ottaedrici, trasparenti, alcune volte ricoperti d'un lieve strato di solfo amorfo, opaco, insolubile.

Il bromuro di solfo si comporta come il cloruro; la decomposizione è più lenta, ma i risultati sono identici.

È quindi stabilito che i cloruri ed il bromuro di solfo producono del solfo insolubile per mezzo di una decomposizione rapida e del solfo solubile per mezzo di una decomposizione lenta.

2°. Solfo degli iposolfiti. — La costituzione chimica dell'acido iposolforoso può essere riguardata in due differenti modi: o che il solfo vi si trovi come negli acidi solforoso e solforico tutto intero allo stato di corpo combustibile; oppure se si considera quest'acido come un composto

d'acido solforoso e di solfo  $\text{SO}^*, \text{S}$  analogo all'acido solforico formato d'acido solforoso e di ossigeno  $\text{SO}^*, \text{O}$ , il solfo vi compia un doppio ufficio vi esista in parte allo stato di corpo elettro-positivo, ed in parte allo stato di solfo elettro-negativo.

Qualunque sia l'ipotesi ammessa si deve giungere a verificarla, se è vero che esista una relazione costante tra l'ufficio elettro-chimico del solfo combinato ed i differenti stati di solubilità del solfo libero; le sperienze numerose fatte collo scopo di risolvere la questione non hanno dato fin qui alcun risultato decisivo; la sola conclusione che si può tirare, si collega colla proposizione suaccennata, vale a dire che il solfo insolubile si ottiene generalmente per mezzo di una separazione brusca, mentre il solfo solubile si forma soprattutto nelle decomposizioni lente.

Il solfo separato per mezzo dell'azione dell'acido cloridrico concentrato in eccesso sopra l'iposolfito di soda cristallizzato, è difficile a raccogliere fino a tanto che si trova in contatto col liquido acido contenente del cloruro di sodio, dell'acido solforoso ec. Non passa a traverso il filtro su cui si getta; ma tosto che la maggior parte del sale alcalino è separato dal precipitato, se si tenta di continuare il lavaggio all'acqua pura, il solfo è trascinato, e forma con l'acqua una emulsione che dura più di quindici giorni. L'acido cloridrico allungato scioglie una proporzione considerevole di questo solfo emulsionabile. La soluzione filtrata e chiara, presenta appena una leggiera tinta opalina, si conserva in questo stato per un tempo assai lungo, ma finisce sempre per decomporsi producendo un deposito di solfo cristallizzabile.

Quasi tutt' i sali alcalini disciolti intorbidano la soluzione cloridrica del solfo estratto dagli iposolfiti; i solfati di potassa ed ammoniacca possiedono soprattutto questa proprietà al massimo grado.

Il solfo ottenuto per via umida, per mezzo dell'azione dell'acido cloridrico sopra l'iposolfito di soda ritiene dell'acqua e dell'acido solforoso; dopo otto giorni di esposizione nel vuoto sopra l'acido solforico, è ancora elastico, e ritiene anche dell'acqua in quantità notevole. Lo stato molle ed

elastico di questo solfo sarebbe forse dovuto alla presenza dell'acqua? Pongo la questione senza risolverla.

L'acido solforico debole produce colla soluzione allungata d'iposolfito di soda del solfo liquido sotto forma di gocciollette oleose che cadono in fondo al vaso e si riuniscono per costituire un liquido giallastro simile in tutto al polisolfuro d'idrogeno.

L'iposolfito di soda, sciolto nell'acqua, è decomposto per l'azione della pila; si forma del solfo aderente al polo positivo, come nell'elettrolisi dell'acido solfidrico; la decomposizione ha luogo nello stesso modo dopo l'aggiunta di una quantità di soda sufficiente per rendere la sostanza molto alcalina.

Questa circostanza congiunta al fatto dell'aderenza del solfo sull'elettrodo in platino, addimosta che la corrente ha per effetto di decomporre dapprima il sale in base ed in acido, e di agire simultaneamente sopra quest'ultimo, producendo dell'acido solforoso che si porta al polo negativo allo stato di solfio, mentre il solfo aderisce al polo positivo; la porzione del solfo separato che resta sospeso nel liquido può provenire dalla decomposizione spontanea dell'acido iposolforoso messo in libertà dalla corrente.

3°. Solfo dell'acido solfidrico e de' solfuri. — La maggior parte de' corpi ossidanti convenientemente impiegati, decompongono l'acido solfidrico ed i solfuri con separazione di solfo allo stato solubile o allo stato insolubile secondo il modo di operare: in generale è solubile quando il reagente agisce lentamente; è insolubile al contrario quando la decomposizione è pronta e quando si raccoglie il prodotto in qualche modo allo stato nascente nell'atto di sua separazione.

L'acido solfidrico ed i solfati sono pure decomposti per mezzo della pila, il solfo purificato è totalmente solubile secondo Berthelot; i polisolfuri decomposti per mezzo degli acidi danno egualmente dello solfo cristallizzabile, solubile.

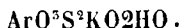
Qui ha luogo una osservazione relativamente all'influenza che certi agenti chimici esercitano sullo stato del solfo. Si è notato che l'acido solfidrico, i solfuri alcalini, gli

alcali fissi, o carbonati, l'ammoniaca, hanno la proprietà di modificare il solfo amorfo insolubile e di farlo passare allo stato di solfo solubile cristallizzabile; è una causa perturbatrice, a cui va posto mente: è questa causa che rende solubile il solfo estratto dall'idrogeno solforato per l'azione della pila; è chiaro che in un caso simile non si può stabilire alcun rapporto tra lo stato del solfo dopo la sua separazione ed il posto che gli si attribuisce nella combinazione. La stessa osservazione può applicarsi al solfo estratto da' polisolfuri: fuori di queste condizioni, l'acido solfidrico i solfuri ed i composti in cui il solfo funziona da elemento elettro-negativo comburente possono dare del solfo insolubile.

Berthelot attribuisce l'insolubilità del solfo estratto dall'acido solfidrico e da' solfuri a' corpi ossidati che hanno servito ad isolarlo; mi sembrerebbe più ragionevole l'ammettere che lo stato molle insolubile, è lo stato normale del solfo nell'atto della sua separazione; Esso rappresenta, per così dire, soltanto lo stato nascente; questo stato è poco stabile, si trova modificato in un gran numero di circostanze fisiche e chimiche, soprattutto, quando la decomposizione avviene lentamente, o quando il prodotto separato si trova nell'atto di formarsi, in contatto con reagenti capaci di cambiare il suo stato.

4°. Solfo dell'acido solfo-arsenico. — L'acido solfo-arsenico deve considerarsi come dell'acidoarsenico in cui due equivalenti di ossigeno sono rimpiazzati da una quantità proporzionale di solfo; è un composto analogo per la sua costituzione al cloro — solfuro di fosforo di Serullas o all'ossicloruro scoperto da Wurtz. Dietro questa analogia, il solfo esiste in questo acido sotto lo stesso stato che il cloro e l'ossigeno ne' composti a' quali si è confrontato; cioè allo stato elettro-negativo; deve comportarsi conseguentemente come il solfo dell'acido solfidrico e de' solfuri, e se la proposizione di Berthelot è vera, deve presentare inoltre, dopo la sua separazione, i caratteri attribuiti al solfo elettro-negativo, vale a dire la solubilità nel solfuro di carbonio, e la facoltà di separarsi dalla soluzione sotto forma di cristalli ottaedrici.

La composizione del solfo-arseniato di potassa è rappresentata dalla formola



Trattando il sale polverizzato con un eccesso d'acido cloridrico concentrato, si decompone immediatamente producendo del cloruro di potassio, dell'acido arsenioso, e del solfo molle non emulsionabile, facile a sbarazzarsi, per il lavaggio, delle materie solubili estranee che l'accompagnano. La reazione ha luogo senza elevazione di temperatura; si effettua fuori delle condizioni ossidanti che danno del solfo insolubile con l'acido solfidrico ed i solfuri, e ciò nondimeno il solfo isolato è quasi completamente insolubile; contiene meno di 0,06 di solfo solubile.

Operando la decomposizione del sale sciolto nell'acqua per mezzo dell'acido cloridrico allungato, la decomposizione si fa lentissimamente e si ottiene, come cogli altri composti solfurati, del solfo in gran parte solubile.

La soluzione acquosa del sale con una piccola quantità di potassa in modo da renderla leggermente alcalina è decomponibile per mezzo della pila, nella stessa guisa che gl' iposolfiti di soda, si deposita del solfo aderente al polo positivo; questo corpo è dunque elettro-negativo, ma differisce essenzialmente dal prodotto ottenuto per l'elettrolisi dell'acido solfidrico; è difatto molle, elastico, e totalmente insolubile nel solfuro di carbonio, come il solfo ottenuto al polo negativo della pila per mezzo della decomposizione dell'acido solforoso.

L'insolubilità del solfo separato dal solfo-arseniato di potassa per mezzo dell'acido cloridrico concentrato conferma la mia opinione sullo stato di questo corpo semplice nell'atto di sua separazione: Esso dimostra che questo stato è affatto indipendente dalla funzione elettro-chimica del solfo nelle sue combinazioni.

