

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

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (1).
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

III. — NITRITO NEUTRO DI PIOMBO (2).

3. *Determinazione della concentrazione degli ioni $Pb^{..}$ nelle soluzioni di $Pb(NO_2)_2$* . — Nella speranza di avere qualche indizio sul modo in cui è dissociato il nitrito di piombo nelle sue soluzioni acquose, si eseguirono alcune misure della forza elettromotrice di elementi a concentrazione, costituiti di due elettrodi di piombo immersi, l'uno in una soluzione d'un sale di piombo a concentrazione nota di ioni $Pb^{..}$, l'altro in una soluzione di nitrito di piombo, della quale si conosceva soltanto la concentrazione complessiva del piombo. È ben noto come dal valore della forza elettromotrice di una pila di questo genere si possa, secondo la teoria del Nernst, calcolare la concentrazione degli ioni $Pb^{..}$ nella soluzione del nitrito. Con questo metodo erano già state determinate le concentrazioni degli ioni $Pb^{..}$ nelle soluzioni di vari sali di piombo da Abegg e Labendzinski (3). Per il calcolo delle concentrazioni dell'ione $Pb^{..}$ nelle soluzioni del nitrito si usarono appunto i valori relativi trovati dai citati autori. Secondo questi ultimi fu ammessa per unità di concentrazione quella degli ioni di piombo nella soluzione 0,01 n. di $Pb(NO_3)_2$.

Anche le concentrazioni calcolate dalle seguenti esperienze si riferiscono quindi alla stessa unità di misura. Gli elettrodi usati erano fili di piombo ricoperti galvanicamente, per elettrolisi di una soluzione di $Pb(NO_3)_2$ e $NaNO_3$ secondo Glaser (4).

I diversi elettrodi immersi nella stessa soluzione di $Pb(NO_3)_2$ presentavano tutti lo stesso potenziale e cioè le variazioni non superavano $\frac{1}{2}$ millivolt.

Le determinazioni della forza elettromotrice si fecero secondo il solito metodo di compensazione di Poggendorf e come strumento a zero serviva un elettrometro capillare di Ostwald. La pila campione era un elemento Clark, tarato della Reichsanstalt di Berlino. Nelle seguenti determinazioni si cercò di eliminare dal calcolo le forze elettromotrici che si manifestano a contatto dei liquidi, poichè nelle pile studiate il calcolo matematico di queste cadute di potenziale sarebbe stato impossibile. Trattandosi di pile a concentrazione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(2) Vedi questi Rendiconti; vol. XII, serie 5ª, 1° sem. 1908, pag. 824.

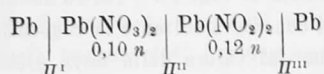
(3) Labendzinski, Disert. Breslau, 1904; Abegg, Zft. f. Elektroch., 10, p. 77 (1904).

(4) Zft. f. Elektroch., 7°, 1900-1901, pag. 365.

aventi una debole forza elettromotrice, si preferì evitare la misura diretta e si determinarono invece le *f. e.* delle pile Pb | sol. di Pb^{..} | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg che avevano un valore più elevato e potevano essere misurate con maggiore esattezza. Per le seguenti combinazioni a 21° si trovarono i valori ϵ delle relative *f. e.*:

- 1) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,10 n. | NaNO₃ 0,10 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_1 = 0,4546$ Volt
- 2) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,12 n | NaNO₃ 0,10 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_2 = 0,4681$ Volt
- 3) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,10 n | Pb(NO₃)₂ 0,10 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_3 = 0,4556$ Volt
- 4) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,12 n | Pb(NO₃)₂ 0,10 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_4 = 0,4691$ Volt
- 5) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,10 n | Pb(NO₃)₂ 0,12 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_5 = 0,4543$ Volt
- 6) Pb | Pb(NO₃)₂ 0,12 n | Pb(NO₃)₂ 0,12 n | KCl ⁿ/₁ HgCl | Hg $\epsilon_6 = 0,4680$ Volt

È facile vedere che le differenze $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 0,0135$ $\epsilon_4 - \epsilon_3 = 0,0135$ $\epsilon_6 - \epsilon_5 = 0,0137$ rappresentano la F. E. della pila a concentrazione



che risulta a sua volta dalle tre cadute di potenziale Π^I Π^{II} Π^{III} , dove Π^I è la caduta di potenziale catodica e Π^{III} l'anodica. Se ora si considera che $\epsilon_5 = \epsilon_3 - 0,0013$ $\epsilon_4 = \epsilon_6 + 0,0011$, e se si tien conto di tutte le singole cadute di potenziale π da cui risultano le F. E. ϵ di queste pile 3, 4, 5 e 6, e si sostituiscono questi valori al posto di ϵ_5 , ϵ_3 , ϵ_4 ed ϵ_6 nelle due precedenti eguaglianze si deduce che $\pi_1 - \pi_2 = \pi_3 + 0,0013$ Volt e $\pi_1 + \pi_2 = \pi_3 + 0,0011$ Volt., dove π_1 π_2 e π_3 sono rispettivamente le cadute di potenziale: Pb(NO₃)₂ 0,10 n | KCl ⁿ/₁ HgCl, Pb(NO₃)₂ 0,10 n | Pb(NO₃)₂ 0,12 n e Pb(NO₃)₂ 0,12 n | KCl ⁿ/₁ HgCl.

E quindi si vede che $\pi_2 = \pi^{II}$ ha un valore che non supera gli errori sperimentali e che perciò si può ritenere trascurabile. Si è quindi autorizzati ad ammettere che il valore 0,0135 della pila a concentrazione non dipende che da Π^I e Π^{III} , essendo Π^{II} trascurabile.

Ma per una pila a concentrazione, nella quale si può trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi vale la formola di Nernst:

$$E = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

dove E è la forza elettromotrice della pila, R la costante dei gas, T la temperatura assoluta, F l'equivalente elettrochimico della corrente, ossia 96540 coulomb, n la valenza dell'ione considerato (quì del Pb^{..} e quindi n = 2), c₁ è la concentrazione ionica della soluzione più concentrata e c₂ quella della più diluita. Ora, poichè nelle combinazioni surriferite il piombo è anodo e poichè la forza elettromotrice più elevata è quella della pila con nitrito di

piombo, vuol dire che questa soluzione contiene meno ioni $Pb^{..}$, a parità di volume, ed essendo stato trovato da Abegg e Labendzinski che la concentrazione degli ioni $Pb^{..}$ nella soluzione di $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *n* è 8 si ha:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,0135 = \frac{0,0002.294}{2} \log \frac{8}{x} = 0,0294 \log \frac{8}{x}$$

da cui $x = 4,42$. Per ottenere un valore direttamente confrontabile con quelli di Labendzinski si preparò anche una soluzione esattamente 0,10 *n* di $Pb(NO_2)_2$ e si misurò la combinazione: $Pb | Pb(NO_2)_2$ 0,10 *n* | $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *n* | KCl $n/1$ | $HgCl | Hg$.

A 21° la f. e. di questa pila era $\varepsilon' = 0,4701$ volt. La pila corrispondente con $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *n* al posto di $Pb(NO_2)_2$ 0,10 *n* aveva lo stesso valore trovato precedentemente $\varepsilon'' = 0,4556$.

Quindi per la pila $Pb | Pb(NO_2)_2$ 0,10 *n* | $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *n* | Pb si deduce la forza elettromotrice $\varepsilon' - \varepsilon'' = 0,4701 - 0,4556 = 0,0145$. E, potendosi trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi, si ha:

$$0,0145 = \frac{0,0002.294}{2} \cdot \log \frac{8}{x}$$

da cui $x = 4,08$. Un valore che si accorda sufficientemente con quello trovato per la soluzione 0,12 *n*.

Da questi dati risulta quindi che nella soluzione di nitrito di piombo 0,10 *n*. la concentrazione degli ioni $Pb^{..}$ è minore che quella del nitrato e quasi eguale a quella del cloruro, a parità di concentrazione complessiva. In fatti Labendzinski aveva trovato per le soluzioni 0,10 *n* di $Pb(NO_3)_2$, $PbCl_2$ e $Pb(C_2H_3O_2)_2$ i seguenti valori delle rispettive concentrazioni degli ioni $Pb^{..}$: 8, 4 e 3.

La ragione per cui la conducibilità delle soluzioni di $Pb(NO_2)_2$ è più bassa di quella delle soluzioni di $PbCl_2$ non si deve quindi ricercare nel grado minore di dissociazione (1). Il fenomeno dipende probabilmente dalla diversa mobilità degli ioni complessi, la cui presenza sembra confermata dalle presenti determinazioni. La concentrazione degli ioni $Pb^{..}$ nelle soluzioni 0,10 *n* di $Pb(NO_2)_2$ e $PbCl_2$ fa ritenere anche probabile che la complessità del nitrito non sia più forte di quella del cloruro, ciò che starebbe d'accordo con le già citate deduzioni di Abegg e Pick intorno alla elettroaffinità di NO_2' (1), contrariamente a quanto si avrebbe potuto supporre dalla conducibilità.

4. *Scomposizione delle soluzioni di $Pb(NO_2)_2$* . — La poca stabilità delle soluzioni di questo sale fu osservata da quanti ebbero occasione di prepararle e di studiarle.

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. XII, serie 5ª, 1° sem. 1908, pag. 833-834.

A proposito della preparazione del nitrito di piombo si ebbe pure occasione di rilevare che le soluzioni concentrandosi, anche a temperatura ordinaria sull'acido solforico, sviluppano vapori nitrosi. Anche le soluzioni diluite (0,06 — 0,1 *n*) mandano odore di vapori nitrosi, indizio sicuro di scomposizione. Studiando la conducibilità di una soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ $\frac{1}{17,45}$ *n* a 25° si osservò che la conducibilità equivalente \mathcal{A} variava lentamente col tempo:

Giorni trascorsi dalla	{	1	3	5	13
preparazione :	}				
$\mathcal{A}_{17,456}$		58,93	59,13	59,21	59,92

La seconda misura fu eseguita quando la soluzione era restata 5 ore a contatto degli elettrodi di platino-platinato nella cellula per la conducibilità.

A maggiori diluizioni le variazioni di conducibilità erano ancora meno sensibili; si trovò per es. $\mathcal{A} = 131,7$ per $v = 1117$ tanto dopo uno che dopo tre giorni.

Da queste misure risulterebbe che la scomposizione avviene lentamente. Va anche notato che la soluzione studiata fu sempre a contatto dell'aria e che quindi alla scomposizione spontanea del sale si aggiungeva l'azione ossidante dell'aria. L'aumento della conducibilità sarebbe dovuto non solo all'idrolisi, ma anche alla trasformazione del nitrito in nitrato, alla quale, come si vedrà in seguito, contribuisce l'ossigeno dell'aria — che con l'NO, che si forma, dà NO₂ e quindi con l'acqua HNO₃ ed NO. La stessa soluzione analizzata dopo esser stata tenuta 4 mesi in una bottiglia chiusa a 15-25° conteneva 0,0444 gr. NO₂' in 20 cm³, mentre subito dopo la preparazione ne conteneva gr. 0,0558 nello stesso volume. La scomposizione ha quindi luogo con sparizione di ioni NO₂'.

Gli studi sulla scomposizione dei nitriti, eseguiti da Montemartini (1), Veley (2), Ssaposchnikoff (3), ed Abegg e Pick (4) ecc. hanno permesso di tracciare uno schema generale del modo di scomposizione dei nitriti e di prevedere la stabilità di ciascuno di essi. La causa determinante la scomposizione di questi sali è la tendenza dell'ione NO₂' a trasformarsi secondo l'equazione $2\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3' + \text{NO} + \ominus$, dando luogo cioè a due prodotti dell'azoto, uno di forma superiore d'ossidazione (NO₃') e l'altro di forma inferiore (NO), mentre si mette in libertà una carica negativa. Quest'ultima, quando siano presenti ioni di metalli poco elettroaffini, come l'argento, ne neutralizza la carica positiva e deposita l'elemento allo stato metallico: $\text{Ag} + \ominus = \text{Ag}$, ciò che si osserva appunto nelle soluzioni di AgNO₂ Pick.

(1) Atti R. Acc. Lincei (4), 6, 263 (1890).

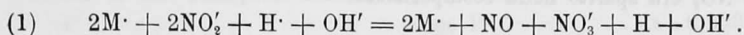
(2) Chem. News, 66, 175-189 (1892).

(3) Journ. russ. chem. Gesell. 32, 375 (1900), 33, 506 (1901).

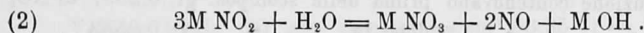
(4) Zeitschr. Anorg. Ch. 51, 1 (1906). Pick, Diss. Breslau (1906).

L'energia libera della reazione $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}'_3 + \ominus$ fu calcolata da Pick e risultò che la forza elettromotrice ε_h corrispondente è $0,43 - \text{RTln} \frac{(\text{NO}'_2)^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$ Volt. Ciò significa che, per concentrazioni = 1 delle specie chimiche reagenti, la tendenza a prodursi della reazione $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO}'_3 + \text{NO} + \ominus$, con cui vien messa in libertà la carica negativa, è di 0,43 Volt meno forte che quella dell'ione H' , a trattenere la sua carica positiva, quando la sua concentrazione equivalente è pure = 1. In queste condizioni quindi l'ione H' , non può venire scaricato a spese della energia messa in libertà da detta reazione.

Ma poichè la concentrazione dell'ossido d'azoto nelle soluzioni del nitrito è molto bassa il termine $\text{RTln} \frac{[\text{NO}'_2]^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$ può assumere un valore superiore a 0,43 e quindi non è esclusa la possibilità che gli ioni idrogeno, che si trovano sempre anche nelle soluzioni dei nitriti neutri, vengano scaricati. Questa possibilità non fu però ancora confermata dall'osservazione di sviluppo dello idrogeno, che dovrebbe accompagnare la scomposizione:



Generalmente ha luogo invece la reazione:



Ci sembrò non senza interesse vedere a quale di questi due schemi corrisponde la scomposizione delle soluzioni di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$.

Lo sviluppo di NO da soluzioni contenenti nitrito neutro di piombo era stato osservato già da Berzelius, scaldando soluzioni di nitrato e nitrito e raccogliendo il gas sviluppato, di cui riconobbe le proprietà (1). Alcune nostre esperienze preliminari dimostrarono pure qualitativamente lo sviluppo di NO, che con l'aria diventava bruno. Per stabilire quale fosse il meccanismo della reazione era necessario eseguire la scomposizione fuori del contatto dell'aria, determinare il nitrito trasformato e l'ossido d'azoto sviluppato e vedere se il gas raccolto conteneva idrogeno. A tale scopo, dopo varie prove, si trovò conveniente scaldare la soluzione (50 cm³) in un palloncino da 100 cm³ che portava un tubo *a* saldato lateralmente, il quale toccava quasi il fondo. Il collo del palloncino portava un tubo lungo circa 40 cm., il quale era circondato da un refrigerante e terminava con un capillare, che comunicava con quello di un nitrometro di Lunge pieno di mercurio. Dal tubo *a* si introducevano i 50 cm³ di soluzione e quindi dallo stesso tubo si faceva entrare azoto puro (preparato da NH_4Cl ed NaNO_2 e purificato dagli ossidi di azoto e dall'ossigeno), in modo da spostare tutta l'aria contenuta sopra la soluzione. Chiuso il tubo laterale *a* e ridotta la pressione dell'azoto

(1) Ann. de Chimie, tomo 83, pag. 5 (1812).

(per evitare di avere poi un volume troppo forte di gas) si faceva bollire il liquido mantenendo la pressione poco inferiore alla atmosferica. Quando lo sviluppo di gas era cessato, od era diventato molto lento, si allontanava la lampada e dal tubo *a* si lasciava entrare tanta acqua distillata fino a spostare tutto il gas contenuto nel pallone e nel tubo soprastante fino al robinetto del nitrometro. Il miscuglio gassoso veniva misurato ed analizzato. L'NO si assorbiva con soluzione alcalina di solfito sodico (secondo Divers), e poichè l'assorbimento era molto lento, non si cessava l'operazione, finchè il volume di gas non fosse rimasto costante dupo 12 ore di contatto con la soluzione. Il residuo gassoso veniva poscia mescolato ad ossigeno e fatto passare diverse volte nel capillare di Drehschmidt per vedere se diminuiva di volume, ciò che sarebbe stato indizio di presenza di idrogeno, ed avrebbe anche permesso di determinarne la quantità. D'altra parte si raccoglieva tutto il liquido che era stato bollito e diluito con acqua e vi si determinava l'NO₂ col solito metodo. Un'analisi preliminare della soluzione usata stabiliva quanto NO₂ era contenuto nella soluzione primitiva e quindi si sapeva quanto NO₂ era sparito nella scomposizione.

1^a Determinazione.

I 50 cm³ di soluzione contenevano prima della scompos. gr. 0,2697 di NO₂
 " " " " dopo la " " 0,2533
 Erano quindi spariti gr. 0,0164 di NO₂.

Volume totale del gas raccolto (N₂ + gas sviluppato) = cm³ 44,2
 a 13,5° e 744 mm. di pressione B (B - *h* = 733 mm. Hg), ossia 40,62 cm³
 a 0° e 760 mm. a secco.

Dopo assorbimento con solfito il volume era di cm³ 38,6 a 13,8°
 e 748 mm. B (B - *h* = 739 mm. Hg), ossia 35,70 cm³ a 0° e 760.

Mescolato il gas con 8,8 cm³ di O₂ aveva un volume di 47,4 cm³ e 14,2°
 B = 749,3, B - *h* = 739. Dopo essere passato tre volte nel capillare di
 Drehschmidt rovente il volume era 47,1 cm³ a 14° ed alla stessa pressione,
 ossia non era praticamente cambiato di volume. Il volume di NO sviluppato era
 40,62 - 35,7 = 4,92 cm³ a 0° e 760 a secco, corrispondente a gr. 0,0066
 di NO ed a gr. 0,0101 di NO₂. Dalla titolazione risultavano spariti gr. 0,0164
 di NO₂ dei quali dalla equazione (2) pag. 177, ²/₃ ossia gr. 0,0109 dove-
 vano svilupparsi come NO, mentre secondo la (1) avrebbe dovuto svilup-
 parsi ¹/₂ come NO, ossia gr. 0,0082.

2^a Determinazione.

50 cm³ di soluzione contenevano prima dell'esperienza gr. 0,2697 NO₂

" " " " dopo " " 0,2435

NO₂ sparito nella scomposizione gr. 0,0262

Volume del gas raccolto = cm³ 53,65 (*t* = 14,2°, B = 744,
 B - *h* = 732) = 49,10 cm³ a 0° e 760 mm. di pressione e secco.

Di questo gas fu analizzata una parte aliquota e cioè

cm^3 49,5 ($t = 14,3^\circ$, $B = 744$, $B - h = 732$) = 45,30 cm^3 a 0° e 760.

Dopo assorbimento con solfito di sodio il gas misurava cm^3 40,40 ($t = 13,6^\circ$, $B = 742,7$, $B - h = 731$) = 37,01 cm^3 a 0° e 760.

Dopo aggiunta di ossigeno il volume del gas era 50,35 cm^3 ($t = 14,6^\circ$, $B = 736,3$) = 45,60 a 0° e 760, dopo passato 6 volte nel capillare di Drehschmidt misurava 50,45 cm^3 a 15° ($B = 736$) ossia 45,62 a 0° e 760. Si deve quindi escludere la presenza di idrogeno. D'altra parte si calcola facilmente che in tutto il volume di gas raccolto (ossia in 49,10 cm^3) erano 8,98 cm^3 di NO a 0° e 760 = gr. 0,0120 NO = gr. 0,0185 NO'_2 .

Dalla soluzione erano spariti gr. 0,0262 di NO'_2 e dalla equazione (2) si calcola che di questi gr. 0,0175 (ossia $\frac{2}{3}$) si sarebbero dovuti sviluppare come NO.

3^a Esperienza.

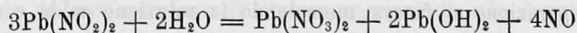
50 cm^3 di sol. scomposta conteneva prima dell'esperienza gr. 0,2697 NO'_2

" " " dopo l' " " " 0,2339

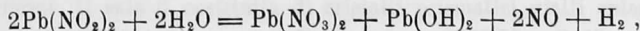
Spariti nella scomposizione gr. 0,0358 NO'_2

Volume totale del gas raccolto = cm^3 63,85 ($t = 15^\circ$, $B = 730$, $B - h = 718$) = cm^3 57,18 a 0° e 760. Parte aliquota analizzata = cm^3 46,3 ($t = 15^\circ$, $B = 730$, $B - h = 718$) = cm^3 41,46 a 0° e 760. Dopo assorbimento con solfito cm^3 36,40 ($t = 14^\circ$, $B = 744$, $B - h = 732$) = 33,35 a 0° e 760. Nel volume analizzato cm^3 8,11 NO a 0° e 760. Nel volume totale cm^3 11,19 NO a 0° e 760 = gr. 0,01501 NO = gr. 0,02301 NO'_2 . Teoricamente secondo la (2) avrebbero dovuto svilupparsi gr. 0,0238 NO'_2 come NO.

Da tutti questi dati, considerando che delle cause d'errore erano inevitabili, sia per la presenza di qualche po' di ossigeno nel gas sopra la soluzione, sia per la perdita di NO portato via dall'azoto, che si faceva passare per eliminare l'aria dalla soluzione già parzialmente idrolizzata, sia nella titolazione, che si doveva fare sopra una parte aliquota della soluzione ecc., si può concludere con sicurezza che la scomposizione del nitrito di piombo avviene secondo la equazione:



e non secondo la



la quale ultima resta esclusa non solo dalla quantità di NO sviluppata, in rapporto al nitrito scomposto, ma anche dalla mancanza di H_2 nei gas. Non

resta escluso però che possa aver luogo, in piccole proporzioni, qualche reazione secondaria, magari con sviluppo N_2O . Le soluzioni da noi studiate, dopo bollite, ancora calde, restavano limpide, ma a freddo lasciavano deporre delle scagliette cristalline a splendore madreperlaceo, che potevano essere tanto di $Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ come di $Pb(NO_3 NO_2) Pb(OH)_2 \cdot H_2O$. La piccola quantità di sostanza ottenuta non ha permesso di poterne fare l'analisi.

Nella soluzione possono certamente trovarsi i sali citati oltre alle altre possibili combinazioni degli ioni Pb^{++} , OH' , NO_2' e NO_3' .

La soluzione diventa alcalina, dopo la scomposizione, ed è appunto l'aumentata concentrazione degli ioni OH' , che limita la scomposizione.

Dalle presenti esperienze non si può determinare la concentrazione dei componenti corrispondente all'equilibrio, ma pare che esso fosse raggiunto, nelle condizioni della 3^a esperienza [cioè a circa 100° e per la conc. di NO corrispondente alla sua solubilità, alla sua pressione parziale ed a quella temperatura] quando il 13 % circa di NO_2' era trasformato in NO ed NO_3' . Notiamo finalmente che a contatto dell'aria la scomposizione di queste soluzioni deve prodursi in più forti proporzioni, poichè NO in gran parte viene ossidato ad NO_2 quando è ancora disciolto e quindi trasformato in HNO_3 , ciò che mantiene molto bassa la concentrazione degli OH' e NO , favorendo la scomposizione.

IV. — NITRITI DOPPI DI PIOMBO E POTASSIO.

È noto da lunghi anni che il nitrito di piombo entra facilmente in combinazione col nitrito di potassio.

Fischer (1) dalla soluzione di acetato di piombo, trattata con KNO_2 , aveva isolato un sale doppio che ricristallizza in prismi monoclinali aranciati, al quale secondo l'analisi di Hampe (2), che lo ripreparò, spetta la formola $4Pb(NO_2)_2 \cdot 6KNO_2 \cdot 3H_2O$. Con eccesso di KNO_2 dalla soluzione di acetato di piombo furono ottenuti da Lang (3) dei prismi rombici di colore arancio, ai quali egli attribuì la formola $Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$. Avendo dovuto preparare un nitrito doppio, come punto di partenza, per ottenere un nitrito basico che sarà descritto in seguito, ebbi occasione di fare alcune osservazioni sulla composizione di questi sali, e non sarà inopportuno farne qui un rapido cenno.

La preparazione si faceva mescolando la soluzione calda e concentrata di $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ con quella di KNO_2 , in diverse proporzioni e lasciando poi cristallizzare il sale doppio dalla soluzione gialla filtrata.

(1) Pogg. Ann. 74, 115, J. B. 1847-1848, pag. 384.

(2) Ann. Pharm. 125, 334, J. B. 1863, 161.

(3) Lang. Sv. Vetensk. Akad. Handling. 1860, J. B. 1862, 102.

Dalle acque madri, per concentrazione a bagno-maria, si depositano altre frazioni di sale doppio. Furono analizzate diverse porzioni del sale così ottenuto direttamente, ed altre del sale ricristallizzato in diverse maniere. I risultati analitici sono riferiti nella seguente tabella, ed a proposito notiamo che i pesi del PbO_2 , ottenuto elettroliticamente, notati nella tabella non sono quelli trovati pesando il perossido scalato a $160-180^\circ$, che contiene ancora un po' d'acqua, ma corretti in base ai dati di Treadwell, e di Hollard e Bertiaux. Le percentuali di NO_2' , dedotte secondo il metodo già citato, erano le medie di diverse titolazioni tra loro concordanti. Il potassio fu determi-

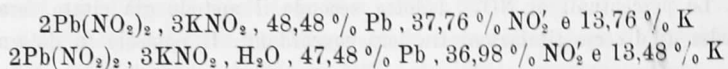
Sale No	gr. hanno dato	gr. PbO_2	= Pb %	e gr. KCl	= K %	Pb : K =	In gr. sost.	erano gr. NO_2'	NO_2' %	Pb : NO_2'
1	0,3068	0,1669	47,12	—	—	—	—	—	—	—
	0,3486	0,1901	47,09	0,0863	12,99	1:1,46	—	—	—	—
2	0,3849	0,2094	47,11	—	—	—	0,4012	0,1463	36,47	1:3,48
3	0,4249	0,2352	47,96	0,1168	14,43?	1:1,59	0,3762	0,1400	37,22	1:3,49
4	0,3712	0,2078	48,49	0,0907	13,71	1:1,49	0,3011	0,1113	36,97	1:3,42
5	0,3426	0,1919	48,52	0,0878	13,45	1:1,47	0,3290	0,1211	36,80	1:3,41
6	0,4320	0,2443	48,98	0,1097	13,33	1:1,44	0,3018	0,1088	36,07	1:3,31
7	0,4350	0,2259	44,98	0,1283	15,48	1:1,82	0,1525	0,0555	36,36	1:3,63
	0,4222	0,2190	44,92	0,1261	15,56	1:1,83	0,1433	0,0518	36,13	1:3,61

nato nelle soluzioni dalle quali era stato depositato elettroliticamente il piombo.

Il sale 1 si depositò dalla soluzione di 2 mol. di KNO_2 e di 1 mol. di $Pb(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O$ in gruppi di cristalli aghiformi intensamente colorati in giallo, e fu lavato con alcool diluito e con acqua leggermente acidificata con $C_2H_3O_2$ e poscia asciugato tra carta. Esso aveva quasi la stessa composizione del sale 2 ottenuto in condizioni molto diverse e cioè ricristallizzando un nitrito doppio in presenza di un eccesso di KNO_2 . Era costituito di aghi piuttosto lunghi e sciogliendosi in acqua dava un piccolo residuo. Il sale 3 era stato ottenuto ricristallizzando parecchie volte dall'acqua il sale doppio depositato dalla soluzione di 1 mol. di acetato e due molecole di nitrito. In modo analogo era stato preparato il sale 4. Il n. 5 invece era stato ottenuto da una soluzione di diverse porzioni di sale doppio, trattata a freddo con alcool e riscaldata poi a $40-50^\circ$ in modo da portare in soluzione il precipitato. Per raffreddamento si depositò il sale 5 in cristallini aghiformi. Il sale 6, costituito di cristalli prismatici gialli splendenti, era stato ricristallizzato in presenza di un eccesso di KNO_2 . Dall'esame dei dati analitici risulta che nelle condizioni qui sperimentate tende sempre a formarsi il sale doppio contenente 2 mol. di $Pb(NO_2)_2$ per 3 mol. di KNO_2 ,

ossia si trova lo stesso rapporto che nel sale di Hampe $4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, per il quale si richiederebbero le percentuali 46,99 % Pb, 13,34 % K, 36,60 % NO_2 e 3,07 % H_2O con le quali si accordava abbastanza bene l'analisi di Hampe (46,87 % Pb, 13,42 % K, 17,35 % NO_2 legato al piombo). Nessuno dei sali qui ottenuti corrispondeva però esattamente a questa formola.

Le percentuali dei sali dall' 1 al 6 sono comprese tra quelle calcolate dalla formola precedente e dalle:



È possibile che una causa della inconstanza della composizione sia dovuta alla facilità degli idrati di perdere l'acqua di cristallizzazione.

Inoltre dall'esame dei rapporti Pb:K e Pb: NO_2 risulterebbe che generalmente in questi sali cristallini è contenuto un eccesso di PbO, dovuto probabilmente alla scomposizione del $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, dal quale si sviluppa qualche po' di NO anche in presenza di KNO_2 e dalla formazione di sali basici determinata anche dall'aggiunta di KNO_2 parzialmente idrolizzato. Infatti, nella maggior parte dei casi, sciogliendo questi sali doppi si formava un leggero deposito di nitrito basico. Un'altra prova della possibilità di questa impurezza si ha pure nel fatto che in certe circostanze, trattando con $\text{Pb}(\text{OH})_2$ la soluzione di nitrito doppio si ottenne un prodotto cristallizzato in cui

$$\text{Pb}:\text{NO}_2 = 3:5,09, \text{ Pb}:\text{K} = 3:0,91$$

ossia prossimamente nel rapporto della formola $3\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_3, \text{KNO}_2$ che sarebbe il sale doppio di un nitrito basico. Inoltre dalla tabella precedente risulterebbe che Pb:K è più prossima a 1:1,5 che Pb: NO_2 al rapporto teorico 1:3,5, ciò che si deve attribuire alla presenza di NO_2 formato nella scomposizione del $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$. Questi nitriti doppi conterrebbero quindi come impurezza nitrato di piombo o qualcheduno di quei nitrati-nitriti doppi di Pb e K già noti ⁽¹⁾ che si formano facendo agire il KNO_2 sul $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$.

La presenza di quantità notevoli di NO_2 in un sale ottenuto a questo modo fu pure osservata in queste ricerche determinando l' N_2O_3 e l'azoto totale. Si trovarono i rapporti: Pb: $\text{NO}_2 = 1:3,37$ e Pb:N = 1:3,72. In conclusione i sali dall' 1 al 6 corrispondono alla formola $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{KNO}_2$ con quantità d'acqua comprese tra 0 ed 1,5 molecole, e resi impuri dalla presenza di PbO in eccesso e di NO_2 .

Non si credette opportuno insistere in queste ricerche, ma sembra che volendo preparare puro questo sale doppio converrebbe mescolare le soluzioni fredde e far cristallizzare il composto per evaporazione sull'acido solforico, acidificando magari leggermente con acido acetico la soluzione dell'acetato.

⁽¹⁾ Lang. loc. cit.; Hayes Sill. Am. Journ. (2) 31, 226; J. B. 1861, 279.

Il sale di Lang $PbN_2O_4 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$ non si potè ottenere neanche in presenza di un eccesso di KNO_2 , l'unico indizio della possibilità che si formi si avrebbe nel sale 7, per il quale i rapporti $Pb:K$ e $Pb:NO_2'$ sono superiori ad 1 : 1,5 e 1 : 3,5. Era un sale costituito di cristalli aghiformi giallo chiari, ottenuti come seconda porzione dalla ricristallizzazione a freddo di 50 gr. di uno dei precedenti nitriti con 20 gr. di KNO_2 .

È quindi possibile si trattasse di cristalli misti dei due sali doppi. Ad ogni modo si vede che il sale $Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$, se pure se ne deve ammettere l'esistenza, è estremamente instabile. In fatti anche il sale analizzato da Lang conteneva 42,14 % Pb e 37,12 NO_2' , mentre la formola richiede 42,45 % Pb e 37,79 % NO_2' .

Per tutti questi fatti si può dedurre che in questi sali la stabilità del complesso non è così forte come in molti altri nitriti doppi.

Petrografia. — *Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Lave) (¹).* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio STRUEVER.

Il Prof. G. De Angelis D'Ossat in una sua recente comunicazione sulla geologia della provincia di Roma (²) fa conoscere che sul fianco NE-SW del Colle di Fonte Molara, lungo la via Monte Compatri-Zagarolo esiste una piccola sezione naturale di speciale interesse per la storia del Vulcano Laziale. Egli disegna la sezione, come io riporto qui sotto riferendomi testualmente alle sue osservazioni:

N. 4. - Lapillo giallastro con scorie, m. 1,20.

N. 3. - Tufo granulare, leucitico, incoerente, grigio-chiaro, m. 0,50.

N. 2. - Tufo grigio oscuro, coerente, breccioide, con cristalli grossi di mica, angite e ciottoli subangolosi; passa insensibilmente al membro inferiore: m. 0,40.

N. 1. - Conglomerato poligenico. Ciottoli di svariata grossezza, arrotondati o subangolosi; cementati da poco materiale sottile grigio costituito da frammenti di minerali e rocce. I ciottoli di maggiori dimensioni raggiungono col diametro maggiore, m. 0,30-0,40.

Gli strati pendono verso NW. La linea di base rappresenta pure la via carrozzabile.

E dopo aver notato che l'ultimo strato ciottoloso offre una strettissima somiglianza con quello che si conosce specialmente presso l'osteria del Ta-

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

(²) *Sulla Geologia della provincia di Roma.* - III. *Alcune sezioni geologiche del Vulcano Laziale.* Boll. Soc. Geol. ital., vol. XXIII (1904), f. 3, p. 419.