

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Come vedemmo, i cloruri di stagno e piombo danno cristalli misti tra loro in ogni rapporto; osservando il loro comportamento cogli altri cloruri del secondo gruppo, all'infuori della completa miscibilità allo stato solido del cloruro di piombo coi cloruri di stronzio e bario, nessun altro fatto è degno di nota. Interessante sarebbe il potere sperimentare le coppie del cloruro stannoso coi cloruri di stronzio e bario, le quali dovrebbero seguire il comportamento di quelle del cloruro di piombo.

In quanto poi al comportamento del cloruro manganoso con tutti i cloruri citati, si rivela subito una grande analogia di comportamento del cloruro manganoso stesso col cloruro di cadmio: entrambi danno soluzioni solide col cloruro di calcio (le soluzioni solide del cloruro manganoso si scindono a bassa temperatura): allo stesso modo si comportano col cloruro di magnesio, mentrechè entrambi danno semplici eutettici col cloruro di zinco; tuttavia, mentre il cloruro di cadmio dà, col cloruro di bario, un semplice eutettico, il cloruro di magnesio e il cloruro manganoso collo stesso sale danno molto verosimilmente un composto.

Chimica. — Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota III di G. SCAGLIARINI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

De Koninck ⁽³⁾ ha accertato la formazione di nitrito mercurico trattando nitrato mercurioso con una quantità insufficiente di un nitrito alcalino; contemporaneamente si ebbe separazione di mercurio metallico. Ray ⁽⁴⁾ lo preparò evaporando nel vuoto su acido solforico la soluzione ottenuta per trattamento del cloruro mercurico con nitrito d'argento. Il nitrito di mercurio in aghi gialli chiari è oltremodo deliquescente ed instabile. Lo stesso autore ⁽⁵⁾ poi studiò una serie di nitriti mercurici basici che si ottengono per successiva idrolisi con acqua del nitrito mercurioso. Il nitrito mercurico si conosce ancora sotto forma di complessi con nitriti alcalini in forma assai stabile: Lang ⁽⁶⁾ ne descrisse uno della formula $K_2Hg(NO_2)_4$ che fu ristudiato da Rosenheim ed Oppenheim ⁽⁷⁾ i quali gli attribuirono la formula seguente:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chim. gen. della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 29 ottobre 1912.

⁽³⁾ Chem. Zeit. 19, 750 (1895).

⁽⁴⁾ Proc. Chem. Soc., 20, 57 (1904).

⁽⁵⁾ J. Chem. Soc. (2), 71, 337 (1897).

⁽⁶⁾ Jour. Procct. Chem., 86, 295 (1862).

⁽⁷⁾ Zeit. für Anorg. Chem., 28, 171 (1901).

$K_3Hg(NO_2)_5 \cdot H_2O$. Gli stessi autori (loc. cit.) descrissero pure altri complessi del nitrito mercurico coi sali corrispondenti di potassio e di sodio:

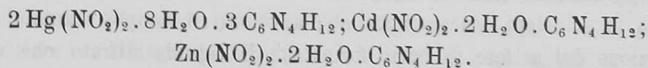


Del nitrito di cadmio si hanno dati molto meno sicuri: Hampe ⁽¹⁾, Lang (loc. cit.) e Fritz Vogel ⁽²⁾ che lo studiarono affermarono che esso è tanto solubile che si conosce solo in soluzione. Se si concentrano però le soluzioni che lo contengono, gli autori surriferiti affermarono che si ottiene un nitrito basico della formula: $Cd(NO_2)_2 \cdot CdO$.

Assai meglio dei due precedenti sali è conosciuto il nitrito di zinco, il quale dal Matuschek ⁽³⁾ fu ottenuto per doppio scambio fra solfato di zinco e nitrito sodico, e che contiene una molecola di acqua di cristallizzazione. Concentrandone le soluzioni si ottiene però un sale basico della formula: $Zn(NO_2)_2 \cdot ZnO$ ⁽⁴⁾.

Io ho ripreso lo studio di questi sali tentando di fissarli con basi organiche, nel caso speciale con esametilentetrammina, come già avevo fatto per altri nitriti, per una doppia ragione: sia perchè essendo in ispecial modo i nitriti di mercurio e di cadmio, poco o affatto noti mi sembrò interessante averli in una forma stabile, sia perchè risapendosi che in ispecie il mercurio ed il cadmio ed in certo qual modo anche lo zinco dànno sali anidri o poco idratati, se era vera la supposizione emessa da Barbieri e Calzolari ⁽⁵⁾, che cioè la esametilentetrammina fissa dei sali idrati già preesistenti in soluzione, dovevano formare con questa base organica dei complessi contenenti o nessuna o al massimo poche molecole di acqua. Il fatto previsto s'è verificato e viene a confermare la supposizione degli autori surriferiti. Diffatti, mentre il magnesio ed il manganese, i cui sali dànno notoriamente idrati molto ricchi di acqua, formano i relativi nitriti contenenti dieci molecole di acqua per ogni molecola di nitrito; al contrario il mercurio dà un nitrito neutro, in cui ad ogni atomo di metallo corrispondono quattro molecole d'acqua ed il cadmio e lo zinco i sali analoghi con due molecole di acqua per una di metallo.

Le loro formule brute sono rispettivamente:



⁽¹⁾ Ann. Pharm., 125, 345 (1862).

⁽²⁾ Zeit. Anorg., 35, 402 (1903).

⁽³⁾ Centr. Blatt., I 1266 (1902); II, 85 (1902).

⁽⁴⁾ Hampe. Lib. Ann. 125, 344 (1863). Fritz Vogel, Zeit Anorg. 35, 400 (1903). Terrell. Bul. Soc. Chim. [3], 7, 553 (1892).

⁽⁵⁾ Rend. Acc. Lincei, 19, II sem., pag. 586 (1910).

Il modo di prepararli è il seguente:

NITRITO DI MERCURIO ED ESAMETILENTETRAMMINA.



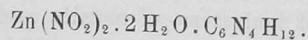
Si prepara nella maniera identica che servì a preparare i sali analoghi di magnesio e manganese. Ad una soluzione concentrata di acetato mercurico se ne aggiungono prima una pure concentrata di esametilentetrammina nel rapporto di circa quattro molecole di base organica per un atomo di metallo, e poscia a gocce un'altra satura a freddo di nitrito sodico. Agitando si formano improvvisamente cristalli prismatici risplendenti che, spremuti alla pompa, previo lavaggio con acqua e poco alcool, si presentano di color bianco a riflessi verdognoli. Non si possono ricristallizzare senza parziale alterazione; asciugati fra carta bibula furono analizzati:

| Calcolato per | | Trovato | | | |
|--|-------|---------|-------|-------|-------|
| $2\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ | | | | | |
| Hg | 34,84 | 34,95 | 34,89 | 34,95 | 35,10 |
| NO ₂ | 16,02 | 16,10 | 15,92 | 15,90 | |
| N (totale) | 19,51 | 19,80 | 19,39 | 19,27 | |

Per conservarlo inalterato a lungo conviene difenderlo dalla luce con carta nera, altrimenti dopo circa un mese comincia ad alterarsi.

Data poi l'alterabilità del sale al contatto dell'ossido di rame per avere risultati attendibili per l'azoto totale conviene bruciare la sostanza colla navicella.

NITRITO DI ZINCO ED ESAMETILENTETRAMMINA.



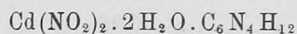
Il metodo per ottenere questo sale è un po' differente da quello seguito per i precedenti nitriti. Anzichè dall'acetato in questo caso si parte dal solfato. Si trattano quantità equimolecolari di solfato di zinco e di nitrito di bario in soluzioni concentratissime; avvenuto il doppio scambio si filtra la soluzione dal solfato di bario formatosi. Il liquido filtrato che contiene disciolto il nitrito di zinco viene trattato con una soluzione satura di esametilentetrammina nella solita proporzione di quattro molecole di base organica per un atomo di metallo. Raffreddando si depositano cristalli prismatici che vennero filtrati alla pompa e lavati con poca acqua stante la loro grande solubilità.

Seccati fra carta bibula e sottoposti all'analisi diedero le seguenti percentuali:

| Calcolato per | Trovato | | |
|--|---------|-------|-------------|
| Zn (NO ₂) ₂ · 2H ₂ O · C ₆ N ₄ H ₁₂ | | | |
| Zn | 19,36 | 19,44 | 19,55 19,66 |
| NO ₂ | 27,59 | 27,88 | 27,90 |
| N (totale) | 24,94 | 24,95 | 25,11 |

Questo sale che si conserva benissimo per lungo tempo senza alterarsi non può venire ricristallizzato stante la sua grande solubilità.

NITRITO DI CADMIO ED ESAMETILENTETRAMMINA.



Si prepara come il precedente di zinco. Conviene notare però che essendo anche più solubile del precedente è opportuno operare con soluzioni al massimo di concentrazione, o meglio aggiungere la esametilentetrammina in sostanza nella soluzione del nitrito di cadmio e, sciolta che essa sia, raffreddare fortemente con acqua ghiacciata. Comincia allora a separarsi il nitrito in cristalli prismatici incolori simili, osservati al microscopio, ai precedenti di zinco.

| Calcolato per | Trovato | | |
|---|---------|-------|-------------|
| Cd(NO ₂) ₂ · 2H ₂ O · C ₆ N ₄ H ₁₂ | | | |
| Cd | 29,21 | 29,33 | 29,26 29,40 |
| NO ₂ | 24,18 | 24,08 | 24,26 |
| N (totale) | 21,89 | 22,07 | 22,09 22,22 |

Questo sale si può conservare lunghissimo tempo senza che subisca alterazione.

Chimica. — *Analisi del granato del fosso del Tavolato.*
Nota di G. SROVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ (1).

Nei dintorni di Roma granati diversamente colorati sono contenuti nei blocchi rigettati dai vulcani, ad est del lago di Bracciano nella regione fra Anguillara ed il lago di Martignano, come pure al monte S. Angelo vicino a Baccano e presso Cesano.

I blocchi vulcanici che contengono granati sono o aggregati di sanidino, oppure masse verdi porose di pirosseno, oppure anche masse di wollastonite (2). Melanite si trova nel peperino dei monti Albani.

(1) Pervenuta all'Accademia il 26 ottobre 1912.

(2) Strüver, Accad. Lincei, 1885, I, 173.