

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Solubilità, nell'acqua, del piombo in coppia ed in lega con altri metalli.* Nota di SCALA ALBERTO, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

È un fatto certo, ormai, che tutti i metalli sono attaccati dall'acqua distillata, quale più, quale meno; quale a freddo, quale a caldo; e che i prodotti di cotesto attacco assumono lo stato colloidale. È incerto se i metalli non ossidabili subiscano, nello sciogliersi, una ossidazione, ed è dubbio ancora se la soluzione, in qualsiasi forma avvenga, sia una vera proprietà o l'effetto di azioni elettriche, che hanno origine dal contatto dell'acqua distillata coi metalli, che non sono mai assolutamente puri, ma legati, più o meno, ad altri metalli. È incerto altresì se i gas dell'atmosfera normali ed accidentali abbiano una influenza su cotesta solubilità, della quale influenza dovrò occuparmi in seguito.

In questa Nota espongo i risultati ottenuti sulla solubilità del piombo, disposto in coppia collo zinco, collo stagno, col carbone e col rame ed in lega collo stagno a titoli diversi (1).

Per ben disporre le esperienze, ho incominciato a prepararmi le lamine metalliche, tutte della stessa grandezza e, presso a poco, dello stesso spessore. I metalli che hanno servito per la preparazione di coteste lamine, provenivano dalla Casa Kahlbaum di Berlino e dalla Casa Erba di Milano, ed erano venduti come puri, sebbene si sappia che la purezza non sia che relativa e mai assoluta.

Le lamine in coppia sono state disposte in due modi diversi: in un primo, esse si collegavano, mediante un grosso filo di rame, e si sospendevano, mediante un sostegno isolante, in due *bechers* di vetro di Jena, di eguale diametro, ove erano stati messi in precedenza 200 cmc. di acqua distillata purissima. Contemporaneamente, si mettevano in comunicazione i liquidi nei due *bechers*, con un sifoncino, fatto con tubo di vetro di Jena.

Accanto alla coppia si disponevano due altri *bechers*, di diametro eguale a quello degli antecedenti; in essi si sospendevano pure due lamine isolate, ognuna identica a quella vicina della coppia. E queste dovevano servire come termine di confronto.

(1) Questo lavoro è stato iniziato in collaborazione colla compianta signora dott. Margherita Mengarini. Interrotta disgraziatamente la collaborazione è stato da me terminato. A questo la predetta signora ha accennato largamente nella conferenza tenuta alla Società chimica di Milano (Rendiconti Soc. chim. ital., serie II, vol. IV, pag. 222, 223) ed anche nel Congresso delle scienze del 1911.

Tutto l'insieme si esponeva all'aria ed alla temperatura dell'ambiente per 48 ore; poi si interrompeva l'esperienza e si determinavano nei liquidi i metalli disciolti.

In un altro modo, le due lamine metalliche, formanti la coppia, unite pure mediante un grosso filo di rame, si sospendevano nello stesso *becher*, contenente 200 cmc. di acqua distillata pura, e vi si lasciavano per 48 ore. In due altri *bechers*, contenenti 200 cmc. ciascuno di acqua distillata pura, si sospendevano due altre lamine isolate, ognuna identica a quella vicina della coppia, per termine di confronto.

Passate 48 ore, si estraevano le lamine, e con una barba di penna si strofinava leggermente la parte immersa, avendo cura di operare sempre nel modo più perfettamente identico possibile. Ed è da questa metodica che dipende soprattutto la concordanza delle determinazioni, perchè alla lamina di piombo aderisce una polvera nera, forse di ossidulo, che non si riesce a togliere mai totalmente, ma solo parzialmente ed in quantità diversa, a seconda del modo di operare. Il che non avviene per la lamina di zinco, sulla superficie della quale aderisce l'ossido così fortemente che non si può più distaccare colla barba di penna; e non avviene neanche per le lamine di stagno e di rame, le quali in 48 ore non cedono all'acqua altro che tracce di ossidi, e nelle lamine stesse non si osserva patina di sorta, ma un semplice cambiamento di colorito.

È superfluo dire che in tutte le esperienze mi sono servito sempre degli stessi *bechers*, sui quali avevo attaccato alcune etichette, portanti indicazioni di ritrovo; ed è superfluo dire che durante le esperienze non ho mai fatto nel laboratorio operazioni dalle quali si sollevassero vapori acidi od alcalini da invadere l'ambiente. Anzi i *bechers* sono stati sempre posti dinanzi ad una finestra, che tenevo aperta notte e giorno per facilitare lo scambio di aria. E per evitare che polvere od altro cadesse nell'acqua ed alterasse i risultati dell'esperienza, è stato tutto coperto con un grande foglio di carta resistente.

Il piombo è stato determinato, trattando prima il liquido, nel quale era stata immersa la lamina, con qualche goccia di acido cloridrico, per sciogliere l'ossido idrato, poi facendo passare attraverso a questa soluzione una corrente di idrogeno solforato. Il solfuro di piombo è stato raccolto quantitativamente su filtro, di cui erano note le ceneri: è stato lavato accuratamente e seccato in stufa. Il filtro secco, contenente il solfuro, è stato bruciato ed incenerito in crogiuolo di quarzo pesato. Il residuo freddo è stato trattato con qualche goccia di acido nitrico, per trasformare il piombo, che poteva trovarsi allo stato metallico, in nitrato, è stato evaporato l'acido nitrico con fiamma microchimica, ed il residuo è stato trattato con qualche goccia di acido solforico concentrato, per trasformare tutto il piombo allo stato di solfato. L'acido solforico libero è stato eliminato prima parzialmente con piccola fiamma, poi totalmente con fiamma più alta, fino a portare

il crogiuolo, per breve tempo, al rosso scuro. Il crogiuolo, infine, si faceva freddare in essiccatore, e si pesava.

Lo zinco si determinava nella forma di ossido, nel modo conosciuto.

I risultati delle determinazioni sono stati riuniti negli specchietti seguenti:

N. d'ordine	INDICAZIONI	Nella coppia		Pb isolato	Metallo isolato	Pb coppia		Temperatura dell'esperienza	
		Pb	Metallo			Pb <sub>coppia</sub> Pb <sub>isolato</sub>	Metallo <sub>c</sub> Metallo <sub>i</sub>		
Serie 1 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-ZINCO IN BECHERS SEPARATI.									
1	Si alternano le lamine	Superficie immersa cm <sup>2</sup> 55,03	0,04095	0,00077	0,06192	0,00095	0,66	0,81	} dai 13° ai 15°  } dai 15° ai 17°
2			0,03275	—	0,03972	—	0,82	—	
3			0,04470	0,00666	0,04313	0,00805	1,03	0,82	
4			0,03575	0,00694	0,03958	0,00678	0,90	1,02	
5			0,03821	0,00723	0,03856	0,00723	0,99	1,00	
6			0,04010	0,00924	0,03960	0,01108	1,01	0,83	
7			0,05092	0,00678	0,03953	0,00678	1,29	1,00	
8			0,04368	0,00975	0,03862	0,00798	1,12	1,22	
9			0,03965	0,00836	0,04265	0,00795	0,93	1,05	
10			0,03932	0,00742	0,03910	0,00798	1,01	0,93	
	Media . . .	0,04060	0,00701	0,04224	0,00719	0,98	0,96	—	
Serie 2 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-ZINCO NELLO STESSO BECHER.									
1	Immersione di 12 ore	Sup. imm. cm <sup>2</sup> 55,03	0,05702	0,01119	0,04169	0,00999	1,36	1,12	15°-17°
2			0,05666	0,01578	0,04764	0,01304	1,19	1,21	16 -17
3			0,03473	0,00894	0,03165	0,00597	1,09	1,49	16 -17
4			0,05543	0,01432	0,04627	0,01184	1,19	1,21	17 -18
	Media . . .	0,05637	0,01376	0,04520	0,01162	1,21	1,28	—	
Serie 3 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-STAGNO IN BECHER SEPARATI.									
1		Sup. immersa cm <sup>2</sup> 55,03	0,04239	traccie	0,05133	traccie	0,82	—	13°-15°
2			0,04081	"	0,04607	"	0,88	—	19 -20
3			0,045 <sup>e</sup> 9	"	0,05529	"	0,82	—	20 -22
4			0,05632	"	0,06171	"	0,91	—	21 -24
5			0,04504	"	0,04627	"	0,97	—	20 -21
	Media . . .	0,04603	"	0,05218	"	0,88	—	—	
Serie 4 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-STAGNO NELLO STESSO BECHER.									
1		Sup. immersa cm <sup>2</sup> 55,03	0,04949	traccie	0,04846	traccie	1,02	—	20°-21°
2			0,04723	"	0,04764	"	0,99	—	20 -21
3			0,05064	"	0,05338	"	0,94	—	20 -21
	Media . . .	0,04912	"	0,04983	"	0,98	—	—	
Serie 5 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-CARBONE IN BECHERS SEPARATI.									
1		Superficie immersa cm <sup>2</sup> 55,03	0,05324	—	0,05208	—	1,01	—	21°-22°
2			0,05365	—	0,05522	—	0,97	—	22 -23
3			0,05078	—	0,05665	—	0,89	—	23 -24
4			0,05256	—	0,05003	—	1,05	—	22 -23
	Media . . .	0,05256	—	0,05349	—	0,98	—	—	

N. d'ordine	INDICAZIONI	Nella coppia		Pb	Metallo	Pb <sub>c</sub>	$\frac{M_c}{M_s}$	Temperatura dell'esperienza
		Pb	Metallo	solo	solo	Pb <sub>s</sub>	$\frac{M_s}{M_c}$	
Serie 6 <sup>a</sup> — COPPIA PIOMBO-RAME IN BECHERS SEPARATI.								
1		0,05789	picc. quant.	0,05604	picc. quant.	1,03	—	22°-23°
2		0,06000	"	0,06759	"	0,88	—	23 -24
3		0,08296	"	0,07649	"	1,08	—	23 -24
4		0,06964	"	0,06546	"	1,06	—	25 -26
	Media . . .	0,06762	"	0,06639	"	1,01	—	—

Dall'esame dei risultati analitici della prima serie di determinazioni, si rileva che la quantità di piombo e di zinco passato in soluzione dalla coppia è, presso a poco, la stessa che passa in soluzione dal piombo e dallo zinco isolati. È vero che le cifre, prese due a due, non sono concordanti: ma è pur vero che le discordanze si alternano; lo che significa che esse sono dovute, più che altro, ad errori di metodo, ad evitare i quali non bastano le precauzioni prese e di cui è già stato reso conto. Meglio, adunque, che alle cifre singole, dobbiamo affidarci alle medie, risultanti da un buon numero di determinazioni in serie, nelle quali gli errori in un senso o nell'altro sono compensati. Ed è anche per rendere maggiormente attendibili le medie, in questa prima serie, che alla 6<sup>a</sup> determinazione ho alternato le lamine, nella tema che differenze nello stato fisico del metallo nelle lamine stesse avessero apporato differenze nella solubilità o nella facilità di ossidazione.

Le medie ci dicono che in questa 1<sup>a</sup> serie si è sciolto più piombo e più zinco dalle lamine fuori della coppia che non da quelle nella coppia. Ma non stiamo rigorosamente alle cifre, per non cadere in errore, e concludiamo che i metalli piombo e zinco si sciolgono in quantità eguale, sia disposti in coppia, sia isolati, all'aria ed alla temperatura dell'ambiente, e che quindi la disposizione in coppia non ha quella influenza sulla solubilità del piombo e dello zinco, che si supponeva e si credeva generalmente. Ed anche ammesso che una influenza esista, essa è tale che non si può rivelare coi metodi analitici ordinari.

La media dei valori del rapporto tra la quantità del piombo e dello zinco disciolto dalle lamine in coppia e quello disciolto dalle lamine isolate, è vicinissima alla unità: lo che significa che le quantità disciolte dell'uno e dell'altro metallo presi separatamente, sono pressochè eguali.

Nella 2<sup>a</sup> serie di esperienze, nelle quali il piombo e lo zinco in coppia sono stati immersi nell'acqua, contenuta nello stesso *becher*, la quantità dei metalli disciolti dalle lamine in coppia sono sempre superiori a quelle disciolte dalle lamine corrispondenti isolate, visibilmente nelle singole determinazioni della serie e più visibilmente ancora nelle medie. A questa,

conclusione conducono anche i valori dei rapporti, di cui sopra abbiamo parlato, che sono sempre superiori alla unità per un quarto all'incirca.

Tanta diversità di comportamento dei due metalli disposti in coppia in due modi diversi, non può essere attribuita a cambiamento di intensità e di direzione della corrente, ma semplicemente ad un'azione chimica esercitata dalle lamine metalliche sugli ossidi, per cui si separa del piombo e forse dello zinco metallico e si impoverisce la soluzione degli ossidi idrati. Ed infatti, nel fondo del *becher*, contenente la coppia, si trovano sempre delle laminette metalliche irregolari, di colore scuro e laminette pure irregolari ed una polvere nera si distaccano dalla lamina di zinco, nello strofinamento colla barba di penna.

Per verificare se, in realtà, sia lo zinco che esercita un'azione riducente sull'ossido idrato di piombo in soluzione ed in sospensione colloidale, ho sospeso nell'acqua distillata, contenuta in un *becher*, una lamina di piombo per 6 o 7 ore così da avere un liquido decisamente bianco; poi ho sostituito la lamina di piombo con una di zinco e l'ho lasciata ivi per 12 ore. Dopo questo tempo, ho trovato nel fondo del *becher* le laminette metalliche scure, irregolari, ed ho visto anche distaccarsi dalla lamina di zinco laminette e polvere nera, proprio come nella esperienza descritta sopra. Non ho tentato la prova inversa, perchè lo zinco si scioglie poco nell'acqua distillata e lo ossido idrato colloidale ha una tendenza grandissima ad aggregarsi ed a cristallizzare, aderendo, più o meno tenacemente, alla lamina stessa da cui si produce.

Nessun dubbio, adunque, sulla causa dell'aumento dei metalli disciolti: la difficoltà sorge, allorchè si tenti di spiegare il perchè dell'aumento. Si può supporre, contuttociò, che nel mezzo acqua si formi un equilibrio tra metalli ed idrossidi, il quale equilibrio sia in seguito rotto per la eliminazione di uno dei componenti del sistema, costituito in parte di ossido idrato di piombo, in parte di ossido idrato di zinco; onde la necessità che nuova quantità di ossidi passi nell'acqua. Perchè ciò avvenga, si deve supporre ancora che il metallo od il miscuglio di metalli ridotti offra una difficoltà non piccola a passare nuovamente in soluzione, e che quindi l'equilibrio sia ristabilito a spese del metallo delle lamine, se non in tutto, almeno in gran parte.

In ogni modo, è chiaro che cotesto aumento non è dovuto ad azione di coppia vera e propria, ma ad un'azione chimica secondaria.

La 3<sup>a</sup> serie di determinazioni ha avuto per iscopo di dimostrare non soltanto la influenza della coppia sulla solubilità del piombo, ma anche la influenza del senso della corrente; poichè nella coppia Pb-Zn la corrente va dallo zinco al piombo, mentre nella coppia Pb-Sn la corrente va dal piombo allo stagno, ovvero in senso contrario: e ciò perchè la tensione elettromotrice del piombo è superiore a quella dello stagno, come apparisce dalla serie che qui sotto riporto.

Serie di Ayrton e Perry

Serie di Pécelet

—	—
Zinco	Zinco
Carbone	Piombo
Ferro	Stagno
Piombo	Ferro
Stagno	Argento
Rame	Oro
—	Carbone
—	Antimonio
—	Bismuto
—	Rame

I dati analitici delle singole determinazioni della serie, e le medie, dimostrano che il piombo si scioglie in minor quantità dalla lamina posta nella coppia che non dalla lamina isolata; per cui anche il valore medio del rapporto anzidetto è più basso di quello della serie n. 1.

Dunque, quando la corrente va dal piombo allo stagno, o, più generalmente, quando va dal piombo ad un altro metallo o metalloide, essa è causa di una minore trasformazione del piombo e di un minore passaggio di prodotti di trasformazione nell'acqua.

Però, le cifre che indicano la solubilità dello zinco nella 1<sup>a</sup> serie ci fanno dubitare della generalità di cotesta conclusione, perchè precisamente, in questo caso, la corrente va dallo zinco al piombo e, contuttociò, la quantità dello zinco che dalla lamina in coppia è passata nell'acqua non è inferiore ma eguale a quella passata nell'acqua dalla lamina isolata. Ed il dubbio si accentua ancora più per le determinazioni riportate nella 4<sup>a</sup> serie, ove le differenze scompaiono, ovvero il piombo si scioglie in egual misura, sia che la lamina stia nella coppia, sia che si trovi sola. Nè si può sospettare che un'azione chimica intervenga a modificare i risultati della esperienza, come nella serie 2<sup>a</sup>, perchè nessun segno di riduzione è apparso nel liquido e nessuna macchia è apparsa sulla lamina di stagno.

Oltre a ciò, sostituendo allo stagno nella coppia, in bicchieri separati, il carbone ed il rame, i quali nell'acqua, hanno una tensione elettromotrice che è molto inferiore a quella dello stagno, la quantità di piombo trasformata delle due lamine è stata pressochè eguale.

Quindi, i risultati di queste tre ultime serie discordano interamente da quelli della 3<sup>a</sup>; il che induce alla convinzione che le discordanze, costantemente riscontrate in questa serie, non devono essere affatto attribuite alla direzione della corrente, ma sibbene a circostanze speciali che si sono costantemente riprodotte.

In ogni modo, anche ammesso che il senso della corrente abbia influenza sulla solubilità nell'acqua dei metalli disposti in coppia, questa solubilità

è tale che modifica grandemente le idee o le convinzioni dominanti in proposito, perchè o diminuisce, o non è affatto alterata, a seconda che la corrente vada in un senso o nell'altro.

*Solubilità del piombo in lega collo stagno.*

Le esperienze sono state limitate alla lega piombo-stagno a tre titoli diversi.

Il modo di sperimentare è stato identico a quello descritto per le coppie: cioè, in un *becher* di vetro di Jena, contenente 200 cmc. di acqua distillata, si sospendeva la lastra di lega, ed in un altro *bechers*, dell' identico diametro e contenente pure 200 cmc. di acqua distillata, si sospendeva una lastra di piombo puro di dimensioni identiche a quella di lega; ed ambedue si lasciavano così per 48 ore. Poi si estraevano le lamine, si trattavano nel modo indicato nelle esperienze sulle coppie, e nel liquido si determinava il piombo, trascurando lo stagno, perchè ricerche qualitative antecedenti mi avevano dimostrato che di questo metallo non si sciolgono se non minime quantità.

Il piombo e lo stagno che mi hanno servito per la preparazione delle leghe erano puri e della stessa provenienza di quelli che mi hanno servito per la preparazione delle coppie.

I risultati delle determinazioni sono raccolti nello specchio seguente:

Numero d'ordine	INDICAZIONI	Pb disciolto		Piombo che avrebbe dovuto sciogliersi, facendo eguale a 100 il Pb che si è sciolto e notato nella colonna 2 (3)	Differenza tra i risultati inseriti nelle colonne 1 e 3 (4)	Rapporto $\frac{\text{Pb lega}}{\text{Pb puro}}$	Temperatura della esperienza
		dalla lega (1)	dal piombo puro (2)				
LEGA Pb 90 - Sn 10.							
1	Superficie immersa cmc 55,03	0,03109	0,05529	0,04976	0,01867	0,56	20°-22°
2		0,03767	0,06171	0,05553	0,01786	0,61	21 -24
3		0,03234	0,04627	0,04164	0,00930	0,69	20 -21
4		0,02995	0,04846	0,04361	0,01366	0,62	20 -21
5		0,03069	0,04764	0,04287	0,01218	0,64	20 -21
6		0,02872	0,05338	0,04804	0,01466	0,54	20 -21
	Media . . .	0,03174	0,05212	0,04691	0,01439	0,61	—
LEGA Pb 80 - Sn 20.							
1	Sup. immersa cmc 55,03	0,01423	0,06759	0,05407	0,03980	0,21	23°-24°
2		0,02175	0,04292	0,03434	0,01259	0,50	15 -16
3		0,02550	0,04408	0,03526	0,00976	0,57	12 -14
4		0,02619	0,04258	0,03406	0,00787	0,60	12 -14
5		0,02487	0,03951	0,03161	0,00674	0,62	14 -15
	Media . . .	0,02250	0,04733	0,03787	0,01535	0,50	—
LEGA Pb 50 - Sn 50.							
1	Sup. immersa cmc 55,03	0,00216	0,05208	0,02604	0,02388	0,04	21°-22°
2		0,00200	0,05522	0,02761	0,04217	0,04	21 -22
3		0,00187	0,05655	0,02833	0,04345	0,03	22 -25
4		0,00167	0,05003	0,02501	0,03835	0,03	22 -23
5		0,00221	0,05604	0,02802	0,02581	0,04	22 -23
	Media . . .	0,00198	0,05398	0,02700	0,03473	0,036	—

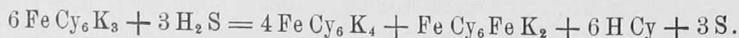
I risultati delle esperienze dimostrano che la quantità di ossido idrato di piombo che dalla lamina di lega passa in 48 ore nell'acqua non è affatto proporzionale alla quantità che di esso passa, nell'istesso tempo e nelle stesse condizioni, nell'acqua dalla lamina di piombo puro. Come pure non vi è proporzionalità tra la quantità di piombo trasformato e passato nella acqua di una lega, e quella delle altre. Per la qual cosa si può concludere che la quantità di piombo che passa nell'acqua da una lega non è affatto favorita dalla condizione fisica nella quale si trova il piombo stesso: anzi è ostacolata; e le tracce di metalli estranei poco solubili o poco ossidabili, quali si trovano nei metalli impuri ordinari o non hanno influenza alcuna oppure ne hanno una piccola o piccolissima e contraria a quella supposta e creduta fino ad ora. Si può altresì concludere che le leghe non devono esser considerate, anche per il fatto della solubilità dei metalli componenti, come una serie ininterrotta, per ogni verso, di piccole coppie; perchè, in questo caso, il piombo avrebbe dovuto sciogliersi come nella coppia Pb-Sn, cioè in quantità proporzionale al piombo esistente nella lega ed a quello che si scioglie dalla lamina di metallo puro. Perciò le leghe devono essere considerate come individualità chimiche a sè, che diversificano, per le proprietà, dai singoli componenti e nelle quali i componenti stessi perdono un po' delle loro proprietà.

CONCLUSIONE.

Dalle esperienze esposte in questa Nota, si può concludere che la solubilità del piombo nell'acqua non è affatto influenzata favorevolmente dalla disposizione in coppia di questo con altri metalli o metalloidi, e che nemmeno è influenzata favorevolmente, sibbene molto sfavorevolmente, dalla lega collo stagno e forse con altri metalli e metalloidi.

Chimica — *Sulla riduzione del nitroprussiato sodico per mezzo dell'acido solfidrico* (1). Nota di DOMENICO VENDITORI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2) mi sono occupato della riduzione del ferricianuro potassico in soluzione acquosa concentrata, per opera dell'acido solfidrico. Ho potuto così correggere un'antica interpretazione data da Williamson per tale processo di riduzione, il quale avviene secondo l'equazione



Riferisco nella presente Nota i risultati di analoghe ricerche da me estese al comune nitroprussiato  $[\text{Fe Cy}_5(\text{NO})]\text{Na}_2$ , il quale differisce, come

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Cosenza.

(2) Questi Rendiconti, 15, (I), 370, 1906.