

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Fisica terrestre. — *Sul pireliometro a compensazione elettrica dell'Ångström.* Nota di CIRO CHISTONI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulla costituzione di alcuni piombati* <sup>(1)</sup> Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Le ricerche eseguite da uno di noi sui platinati <sup>(2)</sup> e da entrambi sugli stannati <sup>(3)</sup> hanno messo per la prima volta in luce l'esistenza di ossisali complessi del tipo  $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$  ed  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$  legati da stretti rapporti di genesi con i rispettivi clorosali  $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$  ed  $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$ . Le misure cristallografiche eseguite gentilmente per nostro invito dal dott. Zambonini hanno dimostrato che esiste isomorfismo tra le forme romboedriche dei due sali  $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$  ed  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ .

L'esistenza di questi ossiplatinati ed ossistannati ci ha indotto ad estendere analoghe ricerche ai piombati del tipo del cosiddetto metapiombato di potassio  $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ , al quale, per l'analogia che regna tra i composti dello  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  e del  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ , non era improbabile spettasse invece la costituzione  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ . Vale a dire anche in questo caso, in rapporto con quello che già noi avevamo dimostrato per gli stannati del tipo  $\text{SnO}^3\text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$ , le tre molecole di acqua fossero da riguardarsi non di cristallizzazione, ma come facenti parte integrante della costituzione del piombato. D'altra parte le notizie cristallografiche che finora si conoscevano in riguardo al piombato  $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$  rendevano incerta questa nostra interpretazione. Non era infatti ancora nettamente definito il sistema cristallino al quale appartiene questo sale, poichè Fremy lo credette romboedrico, mentre Seidel lo descrisse cristallizzato in forme del sistema dimetrico. Questa incertezza, che avrebbe tolto valore alla dimostrazione della costituzione del piombato secondo la formola  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ , ci ha indotti a far ripetere lo studio cristallografico di questo sale. Dopo lunghi tentativi siamo riusciti ad ottenere dell'ottimo materiale per studi cristallografici. Il dott. Zambonini, cui abbiamo fornito questo materiale per lo studio cristallografico, ci ha cortesemente comunicati i risultati delle sue misure, in base alle quali risulta in modo indubbio che anche il piombato di potassio cristallizza in forme del sistema romboedrico

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bellucci, Zeit. anorg. Chemie, 44, 168, 1905.

<sup>(3)</sup> Bellucci e Parravano. Questi Rendiconti, vol. XIII. (II) fasc. 6, 7, 8.

e presenta con il platinato  $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$  e con lo stannato  $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$  strette relazioni di isomorfismo. Di tali misure cristallografiche, in base alle quali si stabilisce questo isomorfismo, ci occupiamo dettagliatamente altrove.

Questo risultato presenta un certo interesse poichè grandemente avvalorata la nuova interpretazione secondo la formola  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$  che noi, in base alle prove chimiche di cui ora passeremo ad occuparci, siamo indotti a dare ai piombati presi a trattare.

#### PARTE SPERIMENTALE.

A differenza degli stannati ed ancor più dei platinati, si conoscono vari tipi di piombati. Noi prendiamo in considerazione soltanto i piombati riferibili al tipo  $\text{Pb O}^3 \text{X}'_2, 3\text{H}^2\text{O}$  e ci soffermiamo anzitutto al sale di potassio che è il più caratteristico e stabile.

Questo sale fu preparato per primo da Fremy (1) nel 1844, fondendo il biossido di piombo con eccesso di potassa, sciogliendo la massa fusa in poca acqua ed evaporando nel vuoto. Fremy gli assegnò la formola  $\text{Pb O}^3 \text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ .

Seidel (2) lo ripreparò poi nel 1879 con lo stesso metodo e confermò la formola di Fremy.

Seguendo le indicazioni piuttosto vaghe lasciateci da questi autori, non è possibile preparare facilmente questo sale. Ci sono occorsi numerosi tentativi per poter definire le condizioni nelle quali riesce agevole la preparazione del piombato potassico. Noi abbiamo precisamente operato così. A 100 grammi di idrato di potassio si aggiungevano in capsula di argento 20-30 gr. di acqua e si cominciava a scaldare: nel mentre progrediva la soluzione della potassa si aggiungevano alla massa tenuta continuamente agitata delle piccole porzioni di una poltiglia acquosa di biossido di piombo. Durante l'operazione il riscaldamento va fatto con un semplice becco Bunsen, procurando che la temperatura non si elevi troppo. Man mano che si procede nell'aggiunta del  $\text{Pb O}^2$ , il liquido fuso si satura di piombato di potassio che si depone al fondo della capsula come polvere micro-cristallina, di un bianco leggermente sporco. Si sospende l'aggiunta del  $\text{Pb O}^2$  allorchè questo rifiuta di sciogliersi. La massa fusa si riprende con poca acqua, e si filtra: il filtrato si pone a cristallizzare nel vuoto su acido solforico dopo avervi seminato un cristallino di stannato o platinato di potassio. In capo a breve tempo si ha così un buon rendimento di piombato di potassio, ben cristallizzato. Qualora nella preparazione si ecceda con la temperatura, o non si osservino le concentrazioni dell'alcali suindicate, una porzione del  $\text{Pb O}^2$  si riduce a  $\text{PbO}$ , il quale si scioglie a sua volta nell'idrato potassico dando col piom-

(1) Ann. de chim. et phys. [3] 12, 488.

(2) Journ. prakt. Chemie 20, 200.

bato di potssio già formatosi piombato di piombo sotto forma di una polvere amorfa, insolubile, di un giallo aranciato. La formazione di questo precipitato, data la fortissima concentrazione dell'alcali, non è immediata; onde è che anche da un filtrato limpido, qualora non si sieno osservate le opportune condizioni di preparazione, invece di cristallizzare il piombato di potassio si ha talora formazione o esclusivamente di piombato di piombo o di questo frammisto al sale alcalino.

Il piombato di potassio così ottenuto in piccoli cristalli incolori, lucenti, veniva da noi raccolto, lavato qualche volta rapidamente con alcool assoluto e spremuto bene tra carta. Si conservava in essicatore su potassa per impedirne più che fosse possibile la sua decomposizione a contatto dell'anidride carbonica atmosferica. Questo sale subisce in acqua un'immediata idrolisi: si separa in prima fase acido piombico, che in seguito torna a sciogliersi allo stato colloidale (1).

I. Sost. gr. 0,5432 → gr. 0,4208 Pb SO<sup>4</sup> → gr. 0,2516 K<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>.  
 II. " " 0,5318 → " 0,4138 " → " 0,2449 "

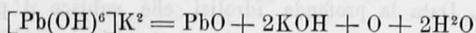
	Trovato		Trovato da Fremy	Calcolato per Pb O <sup>2</sup> K <sup>2</sup> , 3H <sup>2</sup> O.
	I	II		
Pb	52,91	53,15	52,57	53,43
K	20,80	20,68	20,67	20,22
H <sup>2</sup> O	—	—	14,40	13,96

A lato delle nostre analisi sono riportate le percentuali trovate da Fremy, dalle quali risulta che a questi sarebbe riuscito di dosare esattamente l'acqua nel sale. Noi non possiamo invece dare nessun valore per le percentuali dell'acqua, per le ragioni che qui esponiamo.

Il piombato di potassio mantenuto a lungo alla temperatura di 100°, in ambiente di gas inerte, non perde quantità apprezzabili del proprio peso, (sost. gr. 0,9423 → gr. 0,0031 = 0,32 %). Elevando la temperatura esso comincia a perdere acqua, ma contemporaneamente la sua molecola si demolisce con separazione di potassa e di PbO<sup>2</sup>, il quale passa poi a PbO. Arroventando il sale, sempre in ambiente di gas inerte, le perdite massime che siamo riusciti ad ottenere oscillano tra il 13,65-14,26 %. Come vedesi, i numeri da noi trovati mostrerebbero una certa concordanza con la percentuale di acqua trovata dal Fremy e con quella che si calcola per 3H<sup>2</sup>O. Il residuo però dell'arroventamento non è PbO<sup>3</sup> K<sup>2</sup>, come fa supporre il dato di Fremy. Infatti questo residuo ripreso con acido nitrico non palesa affatto la presenza di PbO<sup>2</sup>, presenta il colore giallo del litargirio e comunica all'alcool la reazione alcalina dovuta all'idrato di potassio. Tale residuo non

(1) Bellucci e Parravano, Chemik. Zeitung, 1904, pag. 1254.

è adunque che un miscuglio di litargirio e di potassa e la demolizione del piombato per azione del calore è completa secondo lo schema seguente:



Arroventando il piombato in ambiente inerte secondo la nostra equazione dovrebbero avere adunque una perdita di peso corrispondente a  $2\text{H}^{\circ}\text{O} + \text{O}$ . Si calcola infatti in questo caso una perdita del 13,42 % abbastanza concordante, date le difficoltà dell'esperienza, con quelle trovate da noi (13,65-14,26 %).

Il comportamento del piombato di potassio sotto l'azione del calore è quindi perfettamente analogo a quello dello stannato  $\text{Sn}(\text{OH})^{\circ} \text{K}^{\circ}$  e del platinato  $\text{Pt}(\text{OH})^{\circ} \text{K}^{\circ}$ . Giova anzi qui ricordare che Fremy nel caso dello stannato  $\text{Sn}(\text{OH})^{\circ} \text{K}^{\circ}$ , per azione spinta del calore non riuscì ad ottenere una perdita di peso corrispondente a  $3\text{H}^{\circ}\text{O}$ , e di ciò noi abbiamo dato (loc. cit.) sufficienti spiegazioni. Nel caso del piombato  $\text{Pb}(\text{OH})^{\circ} \text{K}^{\circ}$  egli troverebbe invece dati concordanti con i calcolati per  $3\text{H}^{\circ}\text{O}$ , senza tenere conto però della demolizione che il sale subisce e quindi della perdita di ossigeno da parte del  $\text{PbO}^{\circ}$ , perdita di ossigeno che non si verifica nel caso del  $\text{SnO}^{\circ}$  prodottosi nell'identica demolizione dello stannato. Il che spiega sufficientemente perchè Fremy abbia creduto di poter dosare per perdita di peso l'acqua nel piombato, e non nel caso dello stannato di potassio.

È appunto da questo comportamento del piombato di potassio sotto l'azione del calore che deduciamo una prima prova in favore della formula di costituzione  $\text{Pb}(\text{OH})^{\circ} \text{K}^{\circ}$  che noi assegniamo a questo sale.

Nel caso dei platinati e degli stannati ci siamo occupati anche del sale sodico. Adoperando lo stesso metodo di preparazione del piombato potassico, si giunge ad avere una soluzione di piombato sodico, la quale abbandonata nel vuoto su acido solforico, solo in presenza di qualche cristallino di stannato potassico (i quali vi crescono dentro) mostra una debolissima tendenza a deporsi come polvere finemente cristallina, con rendimento però mai sufficiente da permetterci delle analisi. Le stesse difficoltà incontrò Seidel (loc. cit.) in analoghi tentativi (1).

(1) Höhnel (Archiv. für Pharm., 232, 223) dice di avere preparato un piombato sodico  $\text{PbO}^{\circ} \text{Na}^{\circ}, 4\text{H}^{\circ}\text{O}$ , ossidando una poltiglia di  $\text{PbO}$  con perossido di sodio, ed esaurendo la massa con alcool a diverse concentrazioni. Noi abbiamo ripetuto la preparazione di Höhnel ed abbiamo potuto constatare che non si riesce a purificare completamente il sale senza andare incontro alla sua idrolisi. Riportiamo i dati analitici di Höhnel:

	Trovato		Calcolato per	
	I	II	$\text{PbO}^{\circ} \text{Na}^{\circ}, 4\text{H}^{\circ}\text{O}$	$\text{PbO}^{\circ} \text{Na}^{\circ}, 3\text{H}^{\circ}\text{O}$
Pb	55,43	54,20	55,5	58,27
Na	14,07	14,21	12,33	12,98

Altro criterio importante per la dimostrazione della formola  $\text{Pb}(\text{OH})^6\text{K}^3$  era quello della composizione dei sali che da questo potevano derivarne per doppio scambio. Data la profonda idrolisi che subisce il piombato di potassio in soluzione acquosa, era necessario mantenerlo in ambiente fortemente alcalino, ed erano possibili doppi scambi soltanto con le soluzioni degli ossidi metallici solubili nell'eccesso dell'idrato alcalino. Dei vari precipitati che possono ottenersi con le soluzioni metalliche in queste condizioni eccezionali, l'unico che abbiamo potuto sottoporre all'analisi è stato quello di  $\text{Pb}''$ .

#### Sale di piombo $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{Pb}$ .

Fremy (loc. cit.) mescolando la soluzione alcalina del piombato potassico con una soluzione alcalina di  $\text{PbO}$ , ottenne un precipitato giallo che erroneamente interpretò come minio idrato, senza però dare di esso alcuna analisi nè formola. Seidel (loc. cit.) ripreparò nelle identiche condizioni tale composto e si accorse che si trattava di un idrato del  $\text{Pb}^2\text{O}^3$  e non del  $\text{Pb}^3\text{O}^4$ . Gli assegnò perciò la formola  $\text{Pb}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ , considerandolo come sale di piombo  $\text{PbO}^3\text{Pb}, 3\text{H}^2\text{O}$  dell'acido metapiombico  $\text{PbO}^3\text{H}^2$ .

Noi abbiamo ripreparato questo composto. Ad una soluzione di piombato potassico preparata estemporaneamente ed alcalina per idrato di potassio, onde evitare l'idrolisi, si aggiunse una soluzione di  $\text{PbO}$  nella potassa, lasciando il tutto in riposo in recipiente chiuso. A seconda delle concentrazioni la precipitazione del piombato di piombo procede più o meno rapida: con soluzioni concentrate la precipitazione avviene col tempo, con le diluite immediatamente.

Il precipitato è amorfo, di un colore giallo aranciato. Raccolto e lavato fu seccato su acido solforico. Era esente da carbonati.

- |      |       |            |   |            |   |
|------|-------|------------|---|------------|---|
| I.   | Sost. | gr. 0,3821 | → | gr. 0,3079 | Pb.   |
| II.  | "     | " 0,4789   | → | gr. 0,2054 | $\text{PbO}$ → gr. 0,2831 $\text{PbSO}^4$ . |
| III. | "     | " 0,6265   | → | cc. 14,8   | di $\text{O}$ (764,2 mm.; 17°,9).           |
| IV.  | "     | " 0,5127   | → | gr. 0,0514 | $\text{H}^2\text{O}$ .                      |

Come vedesi se le percentuali trovate dall'Höhnel si accostano per il piombo alla formola  $\text{PbO}^3\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ , ne sono ben lungi per il sodio, ciò che dimostra che il sale era ancora impuro di alcali, il quale ha naturalmente abbassato i trovati del piombo. Considerando ancora che l'acqua è stata dall'Höhnel *calcolata per differenza*, non può dirsi affatto sicura la formola  $\text{PbO}^3\text{Na}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  da esso stabilita. Tutto fa credere che qualora così si riuscisse ad avere un prodotto analizzabile, esso ricadrà nello stesso tipo di piombati da noi discusso.

	Trovato				Calcolato per $\text{Pb(OH)}^6 \text{Pb}$
	I	II	III	IV	
Pb (totale)	80,59	—	—	—	80,22
$\text{Pb}^{\text{IV}}$	—	39,82	—	—	40,11
$\text{Pb}^{\text{II}}$	—	40,38	—	—	40,11
O	—	—	3,18	—	3,1
$\text{H}^2\text{O}$	—	—	—	10,03	10,48

Il sale di piombo corrisponde adunque alla formola  $\text{Pb(OH)}^6 \text{Pb}$ . Sottoposto all'azione del calore questo sale a  $170^\circ$  perde soltanto il 3,62 % di  $\text{H}^2\text{O}$  e col progressivo elevarsi della temperatura si riesce ad allontanare tutte tre le molecole di acqua. Non è sicuro il dosare, come ha fatto Seidel (loc. cit.) l'acqua in questo sale per arroventamento all'aria, e quindi per sola perdita di peso, perchè, sebbene Seidel sostenga che il sale arroventato al rosso non sviluppa ossigeno, noi abbiamo invece potuto constatare che alla stessa temperatura alla quale vanno via le ultime porzioni di acqua, cominciano già ad allontanarsi piccole quantità di ossigeno, ed al rosso il sale trovasi completamente trasformato in  $\text{PbO}$ .

Altri piombati insolubili non ci è stato possibile ottenere per doppio scambio dal sale potassico, in uno stato di purezza sufficientemente necessario per l'analisi. La soluzione alcalina del piombato di potassio trattata con soluzione di nitrato talloso dà un precipitato rosso-marrone, il quale però subisce idrolisi durante i lavaggi. Fu tuttavia raccolto e seccato su acido solforico. Varie preparazioni mostrarono che esso contiene sempre dell'acqua che non perde che in quantità minime a  $100^\circ$  e per riscaldamento essa si allontana quando già il tallio comincia abbondantemente a volatilizzare. Le analisi fatte su questo sale non mostrarono tra di loro sufficiente concordanza e dettero tutte un contenuto di piombo maggiore di quello che si calcola per la formola  $\text{Pb(OH)}^6 \text{TI}^2$ , evidentemente a causa dell'idrolisi sopraddetta.

Trovansi descritti nella letteratura altri piombati insolubili  $\text{PbO}^3 \text{X}''$ ,  $x \text{H}^2\text{O}$ . Così i metapiombati, preparati da Grützner ed Höhnel (1), di zinco, manganese, argento e rame ottenuti non in condizioni nette di doppio scambio, ma facendo digerire per più ore una poltiglia di metapiombato di calcio con le soluzioni dei rispettivi acetati o nitrati metallici. Come è evidente, non toccava a noi di prendere in considerazione questi sali perchè non preparati in condizioni che ci permettessero di trarne delle conclusioni per lo scopo del nostro lavoro, quando anche, ciò che è quasi impossibile, con il metodo di preparazione su accennato, fossero potuti ottenersi in stato analizzabile.

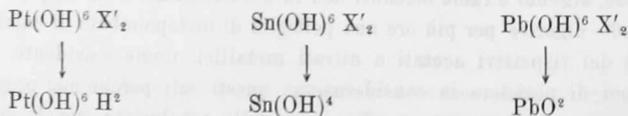
(1) Archiv. der Pharmacie, 233, 512; 234, 397.

È opportuno ad ogni modo notare che quasi tutti questi sali, come trovansi descritti, contengono maggiori o minori quantità di acqua, la quale presenta in taluni di essi una resistenza al calore davvero straordinaria <sup>(1)</sup>.

Se i piombati ora ricordati non potevano essere preparati per doppio scambio dal piombato di potassio, per le condizioni di alcalinità in cui bisogna agire, l'aver ad ogni modo potuto ottenere in tali condizioni un sale di piombo  $\text{Pb}(\text{OH})^6 \text{Pb}$ , dimostra che nelle soluzioni del piombato esiste l'anione  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]'$ .

Nel caso dei platinati  $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$  è stato dimostrato che con un acido si può mettere in libertà il rispettivo acido  $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{H}^2$ , sufficientemente stabile all'aria; nel caso degli stannati  $\text{Sn}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$  si pone invece in libertà un acido stannico che anche nelle condizioni più blande di essiccamento non supera mai il grado di idratazione corrispondente ad  $\text{Sn}(\text{OH})^4$ ; nel caso infine dei piombati  $\text{Pb}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$ , la molto minore stabilità di questi sali, in confronto dei precedenti, ci si palesa anche nella minore stabilità del grado di idratazione dell'acido piombico che può da essi separarsi.

Noi abbiamo aggiunto infatti ad una soluzione di piombato di potassio, ben raffreddata con ghiaccio, dell'acido acetico diluito e pure raffreddato, fino ad avere reazione neutra: si ottiene così dapprima un precipitato fioccoso di colore più chiaro dell'idrato ferrico, ma che poi va man mano imbrunendosi. Raccolto su filtro e seccato all'aria, assume il colorito marrone-scuro del biossido di piombo, e le analisi fatte su questo prodotto, seccato soltanto all'aria, ci hanno mostrato che col tempo esso raggiunge la forma anidra  $\text{PbO}^2$ . Evidentemente alla variazione del colore è logico ammettere corrisponda anche la diminuzione e scomparsa del grado di idratazione, collegata a cambiamenti di proprietà. Infatti nel mentre l'acido piombico appena precipitato nelle condizioni sopraddette si scioglie con grande facilità nelle soluzioni di idrato alcalino, allorchè è stato raccolto ed il suo colore è diventato più scuro la resistenza all'alcali diventa sempre più notevole finchè giunti al  $\text{PbO}^2$  anidro bisogna ricorrere alla fusione. Abbiamo adunque questa diminuzione progressiva del grado di idratazione degli acidi in corrispondenza con la diminuzione di stabilità dei rispettivi ossisali:



La diminuzione di stabilità di questi ossisali corre del resto parallela a quella dei rispettivi clorosali. Mentre infatti l'acido cloroplatinico  $\text{PtCl}^6 \text{H}^2$

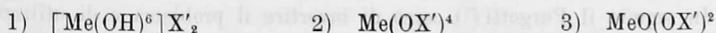
<sup>(1)</sup> Grützner ed Höhnel (Archiv. der Pharm., 233, 514). Kassner id. id. 237, 409.

è stabile e dai suoi sali è possibile avere per doppio scambio dei cloroplatinati insolubili, l'acido clorostannico  $\text{Sn Cl}^6 \text{H}^2$ , come noi abbiamo potuto dimostrare, si riduce anche all'aria ad  $\text{Sn Cl}^4$  ed i clorostannati trovansi in soluzione acquosa scissi molecolarmente ed idroliticamente e nell'impossibilità quindi di fare doppi scambi; l'acido cloropiombico non è noto infine che sotto forma dei suoi sali, i cloropiombati, che a contatto dell'acqua subiscono un'immediata e totale decomposizione. È a notare però che anche nel caso del  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ , come del  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  e dello  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , risulta la maggiore stabilità dei complessi ossidrilati di fronte ai complessi clorurati: quella cioè del  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]''$ , che pur ci ha permesso nettamente un doppio scambio, di fronte a quella labilissima del  $[\text{Pb Cl}^6]''$ .

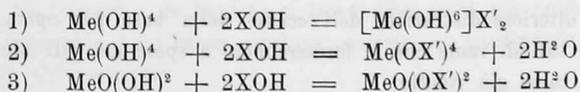
Questo paragonare, come noi abbiamo fatto ora, composti di metalli quali il  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , lo  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  ed il  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ , potrebbe sembrare azzardato qualora non si pensasse che questo paragone noi lo stabiliamo soltanto per composti che posseggono uno stretto isomorfismo che si riflette in una grande analogia di comportamento e nella più perfetta identità di costituzione chimica.

Ai piombati da noi presi in considerazione in questa Nota spetta adunque la formola  $\text{Pb}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$ . Mentre nel caso dei platinati il tipo  $\text{Pt}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$  può ben dirsi che sia fino ad oggi l'unico rappresentante di essi, e nel caso degli stannati (tipo  $\alpha$ ) appaiono soltanto accanto al tipo  $\text{Sn}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$  gli stannati  $\text{Sn O}^3 \text{X}''$  ottenuti finora soltanto per via secca, per i piombati a lato del tipo  $\text{Pb}(\text{OH})^6 \text{X}'_2$  appaiono due altri tipi fondamentali  $\text{Pb}(\text{OX}')^4$  e  $\text{PbO}^3 \text{X}'_2$ .

Riassumendo genericamente si hanno perciò per i tre metalli considerati i tre tipi salini:



che si possono considerare derivati o dall'ortoidrato  $\text{Me}(\text{OH})^4$  o dal metaidrato  $\text{MeO}(\text{OH})^2$ :



nel 1° caso però con fenomeno di *addizione* e formazione di sale complesso ossidrilato, nel 2° e 3° caso con fenomeno di *sostituzione*. In questa serie di tre tipi salini ben differenti, per quello che finora è noto, non si può passare dal tipo 1 al tipo 2, ma bensì lo si può in molti casi dal tipo 1 al tipo 3.

Noi torneremo tra breve a pubblicare i risultati di altre nostre ricerche di indole generale che stiamo compiendo intorno a questo nuovo tipo di os-

sisali  $[\text{Me}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ , onde renderne sempre più indiscussa l'esistenza. Ci ha sembrato per ora opportuno rendere noto che esiste un tipo di piombati  $\text{Pb}(\text{OH})^6\text{X}'_2$  analogo a quello da noi precedentemente dimostrato per gli stannati  $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{X}'_2$  e per i platinati  $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{X}'_2$ .

Chimica. — *Sopra una nuova serie di sali isomorfi*. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'impiego del solfato d'idrazina nelle analisi gasometriche* <sup>(1)</sup>. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Con questo medesimo titolo, alcuni mesi or sono è apparsa nel Bulletin de la Société chimique de Paris (tom. XXXI, pag. 905), una Nota dei sigg. de Girard e de Saporta, della quale ho creduto opportuno occuparmi per alcune interpretazioni ed eguaglianze in essa contenute che io ritengo erronee e che applicate potrebbero condurre a gravi errori analitici.

In primo luogo i succitati signori rivolgono la loro attenzione al dosaggio dei sali di rame coll'idrazina.

Che i sali di rame si prestino per l'analisi quantitativa dell'idrazina è cosa nota sin da quando il Petersen <sup>(2)</sup> propose un metodo per dosare gasometricamente questa base servendosi del liquido di Fehling.

In seguito il Purgotti <sup>(3)</sup> cercò di invertire il problema e di utilizzare cioè l'idrazina per la determinazione quantitativa del rame.

Operando con un apparecchio Schultz-Tiemann modificato, ebbe ad accorgersi che tale dosaggio a caldo ed in soluzione alcalina non era effettuabile per lo svolgimento continuato di bollicine di azoto dovute, secondo il Purgotti, alla ulteriore distruzione dell'eccesso della base per opera di nuove quantità di sali di rame che si formerebbero a spese dei sali alcalini presenti e del rame già ridotto.

Per questo motivo appunto il Purgotti pensò di operare in alcuni casi in soluzione neutra, in altri in presenza di un eccesso di cloruro sodico, con

<sup>(1)</sup> Questa Nota fu pubblicata in parte nel n. 19, anno II, dei Rendiconti della Società chimica di Roma.

<sup>(2)</sup> Julius Petersen, *Ueber die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen*. Zeit. anorg. Chem. 5, pag. 1.

<sup>(3)</sup> Attiglio Purgotti, *Sopra un nuovo metodo di determinazione di alcune sostanze per mezzo del solfato d'idrazina*. Gazz. Chim. Ital., 36, II, pag. 559.