

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Osserviamo infine che sarebbe facile dimostrare, come è stato fatto per le superficie di Serret dello spazio ordinario ⁽¹⁾, che la trasformazione di Bäcklund è applicabile alle superficie di Serret degli spazi a curvatura costante, e conduce a superficie della stessa specie. Si verrebbe a stabilire così un metodo di trasformazione per gli integrali comuni alle (I), (II).

Matematica. — *Ricerche sulla teoria delle funzioni automorfe.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Fisica. — *Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature.* Nota del dott. PIETRO MACCHIA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Cristallografia. — *Osservazioni cristallografiche su alcuni minerali di Brosso e Traversella.* Nota di LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio STRUEVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'acido piombico colloidale* ⁽²⁾. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Tra i colloidi inorganici sono discretamente numerosi gli idrati acidi o basici dei vari elementi. Sono noti infatti allo stato colloidale gli idrati di Fe, Al, Cr, Si, Ti, Zr, Sn, Mo, W, quasi tutti preparati per la prima volta dal Graham e taluni riottenuti in seguito da altri, anche con metodi diversi.

Fra gli idrati che derivano dagli elementi del quarto gruppo del sistema periodico esiste, come vedesi, una lacuna nei riguardi del piombo. L'acido piombico PbO^2 aq è infatti finora sconosciuto come colloide; ma per le sue relazioni, specie con gli omologhi silicico e stannico, poteva ben

⁽¹⁾ Vedere la mia Memoria: *Sulle trasformazioni delle superficie a linee di curvatura coincidenti.* Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), serie 3^a, tomo XIV, pag. 11.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

credersi a priori che, trovate le condizioni opportune, anche esso avrebbe assunto lo stato colloidale.

Nel corso di un lavoro già da noi ultimato e pubblicato ⁽¹⁾ *Sulla costituzione di alcuni piombati*, avevamo notato che il piombato potassico trattato con acqua si colora in bruno-marrone, mentre il liquido sovrastante assume reazione fortemente alcalina e va anche esso a mano a mano colorandosi in marrone sempre più scuro.

Questi fatti accennavano ad un'idrolisi profonda del piombato, accompagnata dal passaggio in soluzione dell'acido piombico originatosi per scissione idrolitica.

L'esistenza di questo acido in soluzione doveva molto probabilmente essere connessa ad un fenomeno colloidale; ed infatti, utilizzando la suddetta scissione idrolitica, abbiamo potuto vedere realizzate le nostre speranze ed ottenere l'acido piombico allo stato colloidale.

Noi abbiamo comunicato a suo tempo alcune brevi notizie intorno a questo nuovo colloide ⁽²⁾, il cui esame ci avrebbe allora portato fuori del nostro indirizzo di studi; avendone in seguito precisato meglio le condizioni di preparazione ed avendo compiuto sopra di esso delle ricerche di indole speciale, crediamo ora opportuno riassumere in questa Nota i risultati a cui siamo giunti, anche perchè essi, posti in raffronto con i fenomeni offerti dalle altre soluzioni colloidali, non ci sembrano in alcuni punti privi di interesse.

Gli acidi silicico e stannico, che fra i vari idrati su menzionati finora noti allo stato colloidale hanno la più stretta attinenza con l'acido piombico, sono stati preparati finora secondo i seguenti metodi:

1. Per scissione del sale sodico a mezzo di un acido (Graham) ⁽³⁾, ovvero per scomposizione diretta dei relativi tetracloruri.
2. Per saponificazione di qualche etere organico (Grimaux) ⁽⁴⁾.
3. Per peptizzazione dell'acido amorfo, precipitato di fresco e ben lavato, a mezzo di piccole quantità di acido o di base (Zsigmondy) ⁽⁵⁾.

Nessuno di questi modi di formazione trova applicazione nel caso dell'acido piombico, il quale è stato invece ottenuto da noi per semplice scissione idrolitica del piombato potassico.

Questo sale, preparato per la prima volta da Fremy ⁽⁶⁾ fin dal 1844, fondendo il biossido di piombo con eccesso di potassa, può agevolmente ot-

⁽¹⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chem., 50, 107 (1906).

⁽²⁾ Rendic. Società Chimica Roma, anno 2°, pag. 177 (1904).

⁽³⁾ Ann. 121, 36 (1861).

⁽⁴⁾ Compt. Rend. 98, 1434 (1884).

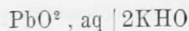
⁽⁵⁾ Lieb. Annalen, 301, 361 (1898).

⁽⁶⁾ Ann. de chim. et phys. [3] 12, 488 (1844).

tenersi seguendo le norme e le cautele da noi indicate in uno studio compiuto su alcuni piombati (loc. cit.). Il piombato potassico $[\text{Pb}(\text{OH})^{\ominus}] \text{K}^{\oplus}$ si ottiene in tal modo allo stato di minuti cristallini, bianchi lucenti, i quali, separati dalle acque madri fortemente alcaline e spremuti alla pompa, possono essere ancor meglio privati dell'alcali aderente comprimendoli ripetutamente tra carta da filtro fino a che hanno assunto un aspetto secco. Il piombato potassico risente l'influenza dell'anidride carbonica e si altera perciò all'aria, assumendo un colorito bruno-marrone sempre più intenso a causa della separazione dell'ac. piombico. Va perciò conservato nel vuoto su potassa, ma è preferibile mantenerlo nel cristallizzatore ove si è prodotto, protetto dallo strato di acque madri fortemente alcaline, e toglierlo al momento in cui si vuole impiegare.

Trattando a temperatura ordinaria con acqua distillata una certa quantità di piombato potassico, raccolto e seccato nel modo ora detto, si nota anzitutto che i cristallini del sale assumono subito un colorito rosso-marrone, nel mentre l'acqua stessa si colora a sua volta in una tinta marrone che va facendosi sempre più intensa. Compiendo quest'operazione entro una boccia di vetro a tappo smerigliato ed agitando, il piombato scompare ben presto totalmente e si ha un liquido colorito in bruno-marrone intenso, perfettamente identico ad una soluzione colloidale di idrato ferrico preparata col metodo di Péan de Saint-Gilles. È necessario che i cristalli di piombato che si adoperano per questo scopo sieno stati il più possibilmente privati dell'alcali aderente, altrimenti questo può funzionare da coagulante sul colloide che si forma, ed invece di ottenere un idrosolo non si ha che acido piombico precipitato allo stato fioccoso. Si giunge ad ottenere in tal modo una soluzione di acido piombico, pronta per la dialisi, generalmente limpida, ma che in caso contrario può essere benissimo filtrata. Essa naturalmente presenta una forte reazione alcalina a causa della potassa liberatasi nella idrolisi del piombato.

Lo stato colloidale in cui l'acido piombico già trovasi in tale soluzione può rendersi subito manifestamente noto con la precipitazione di esso prodotta da un qualsiasi elettrolito, ma viene ancor meglio dimostrato dalle seguenti determinazioni crioscopiche da noi eseguite sulle soluzioni acquose del piombato. Come ora si vedrà, il piombato potassico trovasi in queste in uno stato di completa scissione idrolitica:



epperò, se l'acido piombico esiste già effettivamente allo stato colloidale, gli abbassamenti del punto di congelamento devono essere provocati soltanto dall'idrato di potassio. I risultati qui sotto riassunti dimostrano infatti che le depressioni osservate corrispondono esattamente agli abbassamenti che si avrebbero in una soluzione di sola potassa di concentrazione corri-

spondente a quella che si calcola ammettendo la completa scissione idrolitica del piombato. Nella terza colonna trovansi qui sotto riportate le concentrazioni in potassa, calcolate dalle relative concentrazioni del piombato secondo il rapporto $\frac{\text{PbO}^2}{2\text{KHO}}$.

	Piombato Gr.	Acqua Gr.	Concentr. % KHO	Abbassam.	Peso molecol.
I	—	—	0,181	0°,125	27,4
II	0,1555	20,65	0,218	0°,140	29,4
III	0,2175	21,00	0,299	0°,180	31,5

$$\text{Peso molecolare calcolato } \frac{\text{KHO}}{2} = 28,08.$$

La prima esperienza fu fatta sopra una soluzione di cui si era stabilita direttamente con l'analisi la concentrazione in potassa; le altre due partendo da pesi noti di piombato potassico, del quale si provocava la completa idrolisi entro il tubo stesso dell'apparecchio crioscopico.

Con questi risultati rimane adunque provato che l'acido piombico può trovarsi allo stato colloidale in presenza di forti quantità di potassa, mentre allorchè è stato privato di questa a mezzo della dialisi bastano piccole quantità di alcali per provocarne la coagulazione.

Questa soluzione di piombato lasciata in boccia chiusa, lascia deporre dopo qualche giorno, aderente alle pareti, una gelatina di color marrone; decantando il liquido sovrastante ed agitando con acqua la sola gelatina si riesce facilmente a riportare questa in soluzione. La gelatina che si forma in tal caso non rappresenta quindi che il solo solido dell'acido piombico.

Sottoponendo alla dialisi la soluzione che contiene idrolizzato il piombato potassico, con l'impiego di una comune pergamena artificiale, non si notò mai la diffusione attraverso la membrana delle più piccole quantità di acido piombico, mentre l'alcali diffondeva con grandissima rapidità, la qual cosa contribuisce a dimostrare che nella soluzione posta a dializzare l'acido piombico esiste totalmente preformato allo stato colloidale. Rinnovando frequentemente il liquido esterno del dializzatore, dopo tre o quattro giorni si ha che tanto il liquido esterno che l'interno più non presentano reazione sensibile alle carte di tornasole.

Si ha così una pseudo-soluzione di acido piombico, perfettamente limpida a luce trasparente, torbida a luce riflessa, la quale può essere filtrata, diluita con acqua pura, scaldata persino all'ebollizione e congelata senza che menomamente si alteri. Si può inoltre evaporare su bagno-maria a consistenza sciropposa senza che coaguli e la gelatina residua, purchè non essicata, ridà con acqua l'idrosolo.

Tale soluzione non conduce la corrente elettrica, ma sotto una forte differenza di potenziale avviene una migrazione di particelle verso l'anodo; la soluzione anodica va sempre più colorandosi mentre la catodica va mano perdendo il suo colore fino a divenire completamente incolore. Il passaggio però della corrente provoca sulle prime soltanto una tale migrazione di particelle verso l'anodo, ma poi, con la prolungata sua azione, produce anche uno sfioccamento nell'interno della soluzione, per cui l'anodo viene a ricoprirsi di fiocchi di acido piombico.

Prima di intraprendere delle ricerche sulla soluzione colloidale di acido piombico, abbiamo voluto penetrarne meglio l'intima natura.

È noto che le soluzioni colloidali di una stessa sostanza variano di proprietà secondo i metodi differenti con cui si preparano, ed anche uno stesso metodo di preparazione non porta sempre a soluzioni di eguale proprietà. Una delle cause di questo variabile comportamento si è voluta oggi trovare, e certo con ragione, nella varia qualità e quantità d'impurezze che sempre accompagnano le soluzioni colloidali. Non si trova infatti descritto nessun colloide, tranne forse i metalli colloidali di Bredig, di cui gli autori garantiscano l'assoluta purezza chimica; ed è a queste impurezze minime alle quali forse è dovuto lo stato colloidale di una sostanza. Jordis e Kanter⁽¹⁾ cercando di preparare l'acido silicico colloidale, secondo le prescrizioni di Graham, si sono accorti che col progredire della purificazione l'idrosolo gelatinizza nel dializzatore, e ne hanno dedotto che l'idrosolo non può essere una sostanza pura, ma che le tracce di soda e di cloro, ritenute impurezze e dosate anche da Graham, devono considerarsi essenziali per lo stato di idrosolo. Essi hanno potuto constatare che l'aggiunta di tracce di soda o di acido cloridrico ad una soluzione silicica appena gelatinizzata provoca la riformazione del solo. Jordis⁽²⁾ ha inoltre notato che la stabilità dell'idrosolo silicico diminuisce col crescere della purezza di esso. Come è noto, a queste impurezze che sarebbero essenziali per la stabilità di un solo è stato dato il nome di *solbildner*, formatore di solo, e tali possono essere alcali, acidi, sostanze organiche e simili. L'allontanamento del *solbildner* porta alla formazione del ghelo.

Il *solbildner* nel caso nostro, in cui dializzavamo una soluzione di piombato potassico, non poteva essere che la potassa; si trattava perciò di vedere se le nostre soluzioni colloidali, neutre alle carte reattive, contenessero o no ancora della potassa, ed in caso affermativo dosarla per verificare l'esistenza o meno di un rapporto costante fra essa e l'acido piombico. Noi siamo partiti a tal uopo da soluzioni perfettamente dializzate, tali cioè che il li-

⁽¹⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chem., 35, 16.

⁽²⁾ Zeitschr. f. Elektr., 8, 678.

quido esterno del dializzatore non mostrava reazione alcalina nemmeno di fronte alla fenol-ftaleina. Portando a secco queste soluzioni su bagno-maria in capsula di platino e riprendendo il residuo con acqua, questa dimostrava sempre netta reazione alcalina, indicando con ciò che nella soluzione colloidale di acido piombico, neutra alle carte reattive, è contenuta ancora della potassa. Abbiamo perciò voluto dosare quantitativamente l'alcali esistente in diversi idrosoli piombici, di differente concentrazione.

Il dosaggio di piccole quantità di potassio di fronte a grandi quantità di piombo allo stato tetravalente e per di più colloide, non costituisce certo una separazione analitica delle più facili. Dopo diversi tentativi abbiamo prescelto di operare a questo modo. Un noto volume di soluzione colloidale veniva sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato a debolissimo calore, previa aggiunta di piccola quantità di ac. nitrico. Il solfuro di piombo così precipitato veniva raccolto su filtro; il filtrato si concentrava e portava a secco in capsula di platino, riprendendo il residuo con acqua cui si era aggiunta qualche goccia di solfuro ammonico. A questo modo le piccole quantità di piombo passate nel filtrato venivano precipitate come solfuro, ed unite al grosso del precipitato: il nuovo filtrato si portava ancora a secco, arroventandolo poi leggermente.

Ecco i risultati ottenuti operando a questo modo sopra idrosoli dializzati per tempi diversi e di diversa concentrazione.

I. Soluzione dializzata per 48 ore; il liquido esterno del dializzatore aveva leggerissima reazione alcalina, appena avvertibile; 100 cm. di idrosolo dettero gr. 0,6537 di $PbSO^4$ e gr. 0,0535 di K^2SO^4 , da cui si calcola:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{6,98}{1}$$

II. Soluzione dializzata per 80 ore; liquido esterno ed interno di reazione neutra al tornasole; 100 cmc. di id. id. gr. 0,6820 di $PbSO^4$ e gr. 0,0405 di K^2SO^4 :

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{9,65}{1}$$

III. Soluzione dializzata per 92 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,2452 di $PbSO^4$ e gr. 0,0110 di K^2SO^4 :

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{13,4}{1}$$

IV. Soluzione dializzata per 96 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,3131 di $PbSO^4$ e gr. 0,0130 di K^2SO^4 :

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{13,8}{1}$$

V. Soluzione dializzata per 104 ore; id. id.; 100 emc. id. id. gr. 0,4024 di PbSO_4 e gr. 0,0150 di K_2SO_4 :

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{15,4}{1}$$

Come si vede da questi risultati la soluzione colloidale di acido piombico anche dializzata a lungo contiene sempre quantità notevoli di potassa, di cui però non si rivela la presenza con la carta reattiva. Il contenuto di alcali va continuamente diminuendo col prolungarsi della dialisi, infatti da un rapporto $\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{6,98}{1}$ riscontrato in un idrosolo dializzato per 48 ore, si va gradatamente salendo col tempo a rapporti sempre più elevati sino a giungere a quello $\frac{15,4}{1}$ che è il più alto da noi osservato in un idrosolo dializzato per 104 ore.

Questo ultimo rapporto $\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{15,4}{1}$ corrisponde a 98,13 di PbO^2 e 1,87 % di K_2O . Ricordiamo a tale proposito come il Graham (1) abbia osservato che i seguenti idrosoli da lui ottenuti, portati con la dialisi al massimo grado di purezza, oltre il quale si sarebbe avuta la gelatinizzazione, contenevano ancora le seguenti quantità di acido:

Itrato alluminico . . .	il 2,8 % di HCl
" cromico . . .	1,5 "
" ferrico . . .	4,3 "

quantità che sono dello stesso ordine di grandezza di quelle da noi trovate per l'alcali nell'idrosolo piombico.

Circa questo contenuto di alcali nell'idrosolo piombico a noi sembra quindi di poter confermare quello che Jordis e Kanter asseriscono a riguardo dell'acido silicico colloidale, che cioè col progredire della dialisi e quindi con l'impovertimento sempre maggiore in potassa, diminuisce la stabilità dell'idrosolo.

Spesso abbiamo potuto osservare che delle soluzioni colloidali lasciate a lungo sul dializzatore finivano col coagulare, e possiamo anche asserire che la stabilità dell'idrosolo rispetto al tempo ed ai reattivi coagulanti è in diretto rapporto con la dialisi più o meno prolungata a cui è stata sottoposta la soluzione originaria di piombato potassico. Noi conservavamo le nostre soluzioni in bocce di vetro ben chiuse con tappo smerigliato; a lungo andare esse coagulavano tutte, ma più era stata spinta la dialisi e prima si formava il coagulo. Crediamo perciò di poter affermare anche noi

(1) Phil. Transact., 151, 207-224 (1861).

che le piccole quantità di potassa riscontrate negli idrosoli piombici abbiano importanza per la natura del solo.

Che sia realmente così lo dimostra anche il fatto che, mentre la gelatina che si depone dalle soluzioni originarie di piombato, e quindi notevolmente impura di alcali, ripassa facilmente in soluzione agitandola con acqua, la gelatina di aspetto simile, che si depone talora sulle pareti interne della membrana dializzatrice, allorchè si prolunga eccessivamente la dialisi, non ripassa in soluzione quando venga agitata con acqua.

Chimica. — *Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.*

Nota di M. G. LEVI e F. AGENO ⁽¹⁾, presentata dal Socio R. NASINI.

È noto come moltissimi processi di ossidazione elettrolitica vengono influenzati nel loro decorso dalla presenza di ioni che apparentemente non potrebbero avere nessuna influenza sul processo di ossidazione stessa: si tratta di una specie di azione di catalisi esercitata dagli ioni stessi. Così per es. le ricerche di Elbs ⁽²⁾ hanno dimostrato come nella preparazione dell'acido persolforico per elettrolisi dell'acido solforico, il rendimento possa venir aumentato dalla presenza di acido cloridrico ed il fenomeno fu confermato da Petrenko ⁽³⁾. Anche nell'ossidazione elettrolitica del solfato di cromo ad acido cromico, si dimostrò molto notevole l'influenza di cloro-ioni come risulta dalle ricerche di Regelsberger ⁽⁴⁾; il rendimento in prodotto d'ossidazione viene aumentato e bastano secondo il Soller ⁽⁵⁾ a produrre il fenomeno anche piccole quantità di cloro-ioni. Analogamente ed in modo più energico del cloro agisce il fluoro allo stato di ione e l'ha dimostrato per la prima volta Skirrow ⁽⁶⁾ nel 1902 con una serie di ossidazioni elettrolitiche come quelle del solfato di cromo ad acido cromico, del solfato manganoso ad acido permanganico e dei sali di cobalto a sesquiossido di cobalto. In tutti questi casi venivano elettrolizzate per confronto soluzioni dei sali in questione acide rispettivamente per quantità equivalenti di acido solforico o di acido fluoridrico; nelle soluzioni fluoridriche fu notato sempre un rendimento elettrolitico in prodotto d'ossidazione molto maggiore che nelle soluzioni solforiche. Per i sali di cobalto che, elettrolizzati in presenza di acido solforico, non

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di quest'anno.

⁽²⁾ Elbs e Schönherr, *Zeitsch. f. Elektroche.* II, 250.

⁽³⁾ *Chem. Centrbl.* 1905, I, 7.

⁽⁴⁾ *Zeitsch. f. angew. Che.* 1899, 1124.

⁽⁵⁾ *Inaug. Dissert.* Zürich (W. J. Knapp, Halle, 1095).

⁽⁶⁾ *Zeitschr. f. anorg. Che.* 33, 25, 1902.