

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Il VII° ed ultimo livello, che compare nei dintorni di Rozzo, appartiene forse ancora all'*Eocene medio*; però la presenza, nella sua fauna, di forme abbastanza numerose proprie del Priaboniano o del Bartoniano, mostra come siamo già nei *livelli più alti del Lutetiano*, e come questi depositi siano quasi di transizione, fra l'Eocene medio e la superiore formazione del *Flysch*, assai sviluppata nella vicina sinclinale di Pisino.

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

I.

Per gli studiosi della chimica inorganica è non meno importante della ricerca di nuove serie di composti, lo studio di certi gruppi di sostanze di cui non si sa ancora quali devano considerarsi come composti definiti, e quali altre non siano che miscugli.

Senza tener conto dei numerosi sali complessi dalle formole più complicate ed inverosimili, a questi composti, diremo così, sospetti, danno largo contributo i sali basici.

La loro poca attitudine a venire purificati per ricristallizzazione, la tendenza a formarsi insieme ad altre combinazioni, dalle quali difficilmente possono venire separati, nonchè molte altre circostanze, rendono spesso i soliti metodi chimici poco adatti a verificare quali di questi sali siano combinazioni vere e proprie. Fortunatamente i metodi fisici, e specialmente la regola delle fasi applicata all'equilibrio tra la base e l'acido nella fase solida e nella soluzione satura, offrono il mezzo di risolvere indirettamente il problema. Questo metodo, che sarà descritto più innanzi, aveva già dato buoni risultati in altri casi; la speranza di poterlo applicare anche allo studio dei nitriti di piombo ha dato origine al presente studio. Un rapido sguardo alla storia di questi composti mostra infatti che i metodi chimici fino ad ora usati ben poca luce hanno gettato sulla questione, che appare anzi sempre più intricata, essendo cresciuto per opera di ogni nuovo sperimentatore il numero dei presunti composti del piombo con l'acido nitroso, insieme al sospetto che solo poche delle formole ad essi attribuite corrispondano a composti definiti.

Queste combinazioni del piombo con l'acido nitroso si formano quando si fa agire il piombo metallico sulla soluzione di nitrato di piombo — una reazione che fu osservata per la prima volta dal Proust sul principio dello scorso secolo —. Il Proust credette però che il sale giallo così ottenuto

(*) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

contenesse il piombo in un grado inferiore di ossidazione ed il Thomson (1) pensò si trattasse di un nitrato basico di piombo.

Nel 1812 Berzelius (2) e Chevreul (3) quasi contemporaneamente si accorsero che nella reazione il nitrato viene dal piombo ridotto a nitrito. I due valenti chimici non erano però d'accordo sulla natura dei sali risultanti dalla reazione.

Il Berzelius credette aver ottenuto due nitriti basici, uno al *massimo* con quantità di base doppia dell'altro (*al minimo*) ed un nitrito giallo ottaedrico neutro.

Chevreul invece ottenne due nitriti che solo apparentemente, per alcuni dati analitici, si avvicinavano a quelli di Berzelius. Egli dimostrò che quello al minimo di Berzelius non era un nitrito ma un nitrato-nitrito, e che pure un nitrato-nitrito doveva essere quello da lui ritenuto nitrito neutro. Peligot (4) riprendendo lo studio dell'azione del piombo sulle soluzioni di nitrato di piombo non confermò completamente nè i risultati di Berzelius nè quelli di Chevreul, egli trovò che si formano tre sali, due *iponitrati*, $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, H_2O e $7\text{PbO} \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ed il sale rosa $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un nitrito basico già ottenuto da Chevreul adoperando un eccesso di piombo. Da questo poi — scomponendone la soluzione con CO_2 — preparò pure il nitrito neutro, che era probabilmente il sale $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ottenuto poi da Lang, e prima da Chevreul in soluzione. Il Peligot era giunto a risultati più sicuri dei suoi predecessori, perchè per primo aveva potuto direttamente determinare il grado di ossidazione dell'azoto e l'azoto totale in questi composti. Ma non questa soltanto era la causa della discordanza tra i diversi sperimentatori; più che tutto vi contribuiva la facilità con cui si formano in questa reazione sostanze poco solubili contenenti PbO , N_2O_3 , N_2O_5 , e H_2O nelle più diverse proporzioni a seconda della concentrazione della soluzione, della quantità del piombo messo a reagire, della temperatura ecc.

Ed infatti Bromeis (5) riprendendo lo studio di questi sali ne portò il numero ad 8 N. v. Lorenz (6) a 15, e più recentemente il Peters (7) a 28!

Volendo escludere da questo numero i nitrati-nitriti, il cui studio si presenta complicato per il forte numero dei componenti, restano i sette seguenti nitriti citati nella letteratura; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (Bromeis); $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}$ (Peters, Bromeis); $\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{PbO}$

(1) *Système de Chimie*.

(2) *Gilb. Ann.*, 40, 186; 46, 157; *Ann. de Chimie*, T. 83, 1812, pag. 5.

(3) *Ann. de Chimie*, 83, 1812, pag. 67 e *ib.* 84, 1812, pag. 5.

(4) *Ann. de Chimie et physique* [3] 2, pag. 87 (1841).

(5) *Ann. Chem. Pharm.*, 72, 38.

(6) *Wien Akad. Ber.* (2 Abt.) 24, 1133.

(7) *Zft. f. anorg. Chemie*, Bd. 11, pag. 116 (1896).

(Lorenz); $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$; $3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$ (Peters); $4 \cdot \text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Chevreul, Peligot, Bromeis, Lorenz, Berzelius?).

Che sia poco probabile che tutti questi nitriti siano composti definiti è facile vedere.

Il Peters, l'ultimo che sottopose ad un esame critico questi composti, cercò di ricondurre tanto i nitrati-nitriti che i nitriti di piombo a pochi tipi semplici, ammettendo che gli altri siano miscugli isomorfi. Con quale fondato criterio egli ammetta però che dei nitriti basici citati soltanto i seguenti: $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}$; $\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbO}$ devono considerarsi come combinazioni definite, non risulta dalla sua Memoria.

In questa distinzione egli non può essere stato guidato che dal buon senso, secondo cui le formole più semplici sono anche le più probabili e dal fatto che per combinazione di queste formole in diversi rapporti si possono riprodurre quasi tutte le altre più complesse.

Un criterio sicuro manca dunque, e qui si è cercato di ritrovarlo col metodo fisico sopra ricordato. Nel corso di queste esperienze si è dovuto però estendere lo studio alla preparazione ed alle proprietà dei vari nitriti di piombo e si cercò di completarlo con qualche ricerca sulle combinazioni complesse del piombo con gli acidi nitroso e nitrico.

II. — METODI ANALITICI.

Senza ripetere caso per caso il procedimento usato nelle analisi ne diamo qui un breve resoconto.

Il piombo veniva determinato allo stato di ossido per calcinazione dei sali, quando questi contenevano soltanto altri elementi, che si potevano eliminare scaldando al rosso. Qualche volta però anche in questi casi, e sempre quando oltre al piombo erano presenti elementi non volatili, come il potassico per es., si faceva la determinazione elettrolitica, precipitando all'anodo il perossido dalla soluzione nitrica a freddo, secondo le indicazioni del Treadwell (1).

La determinazione dell'acido nitroso presentò qualche difficoltà e dopo parecchie prove si adottò, come il più esatto, il metodo di Raschig (2) il quale consiste nell'aggiungere alla soluzione di nitrito un volume noto di soluzione titolata di permanganato, acidificare poscia con acido solforico, scaldare e rititolare l'eccesso di permanganato mediante soluzione titolata di iposolfito, previa aggiunta di ioduro potassico, che discioglie il biossido di manganese formato nella reazione e mette in libertà da questo e dal rimanente permanganato l'iodo. Naturalmente, trattandosi di sali di piombo, quest'ultimo veniva

(1) Trattato di Chimica analitica, II vol., pag. 32. F. Vallardi, Milano.

(2) Ber., 38, pag. 3911, 1905.

precedentemente eliminato per trattamento della soluzione del composto con carbonato sodico e riscaldando fino all'ebollizione. Se il sale era poco solubile lo si scioglieva in idrato sodico e dalla soluzione veniva precipitato il piombo con una corrente di anidride carbonica.

Le soluzioni così ottenute venivano portate a volume noto, insieme al precipitato di carbonato di piombo, ed il nitrito si determinava in una parte aliquota del liquido filtrato.

In queste determinazioni trovò conveniente di fare alcune prove con soluzioni di carbonato sodico alle quali si facevano subire gli stessi trattamenti (filtrazione, aggiunta di determinati volumi di soluzione KMnO_4 , acidificazione, riscaldamento, aggiunta di ioduro potassico) come nel caso della determinazione del nitrito. Si determinava poi con iposolfito quanto iodo era stato messo in libertà dal permanganato. Ripetendo poi l'operazione in presenza di nitrito e dopo aggiunta della stessa quantità di permanganato, bastava conoscere il titolo esatto dell'iposolfito, per determinare la quantità di N_2O_3 contenuta nella soluzione; ed era così evitato l'errore, da noi osservato, e dovuto alla piccola quantità di permanganato consumata dalle impurezze dei diversi liquidi aggiunti durante l'operazione.

L'azoto nitrico si determinava per differenza tra quello nitroso e l'azoto totale. Quest'ultimo veniva dosato sciogliendo una quantità pesata di nitrito in 35 cm^3 di NaOH al 30 %, diluendo a 175 cm^3 con acqua e 5 cm^3 di alcool, aggiungendo 2-3 gr. di lega di Devarda e distillando l'ammoniaca formata.

L'acido dal quale si faceva assorbire l'ammoniaca era H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ n e veniva poi rititolato con NaOH pure $\frac{1}{2}$ n.

L'apparecchio usato era simile a quello descritto dal Treadwell (¹), con la sola modificazione che nel tubo, attraverso il quale distillavano i vapori, venne inserito un refrigerante ed una bolla, la quale ultima aveva lo scopo di trattenere l'alcali, che altrimenti passava in piccola quantità trascinato dalla corrente d'aria, che da ultimo si fa attraversare l'apparecchio.

Qualche volta, invece che titolare l'ammoniaca, la si dosava pesando il cloroplatinato formato.

III. NITRITO NEUTRO DI PIOMBO.

1) *Preparazione.* — Berzelius (²) aveva creduto di aver ottenuto il nitrito neutro di piombo mescolando una soluzione di *sottonitrito* (che in realtà era nitrato e nitrito basico) con H_2SO_4 , tanto da far depositare la metà del piombo. La soluzione evaporata al sole diede cristalli ottaedrici giallimoni con 70 % di PbO che con l'acqua si scomponavano in nitrato e sotto-

(¹) Trattato di chimica analitica, II vol., pag. 351. Francesco Vallardi, Milano.

(²) Ann. de Chimie, T. 83, p. 5 (1812).

nitrate, che restava indisciolto. Chevreul dimostrò poco dopo ⁽¹⁾ che questo sale ottenuto da Berzelius non poteva essere che un nitrato-nitrato, sia per la proprietà che per il modo di preparazione. Chevreul ⁽²⁾ cercò di preparare il nitrato neutro facendo agire l'anidride carbonica sopra una soluzione del nitrato basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dalla quantità di PbCO_3 separato egli calcolò che il sale in soluzione conteneva 27,52 % di acido e 72,48 % di base (calcolato 69,7 % PbO e 30,3 % di acido). La soluzione concentrata a caldo dallo stesso sperimentatore sviluppò vapori nitrosi e per raffreddamento lasciò depositare fogliette gialle del sale basico già preparato dallo stesso Chevreul e contenente 81 % PbO e 19 % di acido. Dalla soluzione lasciata svaporare spontaneamente al sole si separarono pure dei cristalli costituiti di fogliette gialle riunite a stella che però non furono analizzati. Anche la soluzione del nitrato basico con 80 % circa di PbO e 20 % di acido (che probabilmente era un nitrato-nitrato basico) trattata con CO_2 lasciò depositare tanto PbCO_3 che dai calcoli di Chevreul la composizione del sale sciolto doveva essere 28,19 % di acido e 71,81 % di PbO . Le soluzioni di Chevreul contenevano quindi certamente nitrato neutro, misto forse ad una certa quantità di sale basico, ed anche di nitrato di piombo. Lo stesso Chevreul osservava però che il nitrato neutro solido non si potè ottenere, ma che non era da escludere tale possibilità, qualora si potesse « opporsi alle cause che tendono ad impedire la combinazione del nitrato basico di piombo con l'eccesso del suo acido » ossia alla idrolisi, nel linguaggio moderno.

Peligot ⁽³⁾, dice solo che dalla soluzione calda del nitrato basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ per azione di CO_2 si può ottenere un liquido giallo, che evaporato nel vuoto dà il nitrato con 1 equivalente di piombo per 1 equiv. di acido nitroso; un sale in prismi gialli molto allungati, molto solubile, e molto alterabile, d'aspetto molto diverso dal nitrato. Analisi di questo sale Peligot non ne dà. Fu analizzato però dal Lang ⁽⁴⁾ il quale lo preparò scomponendo AgNO_2 con PbCl_2 . È secondo quest'ultimo autore un sale cristallino, giallo, facilmente solubile in acqua. L'analisi diede 69,94 % PbO e 23,34 % N_2O_3 . Teorico per $\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 70,32 % PbO 24,00 % N_2O_3 5,68 % H_2O .

Il Nicklès ⁽⁵⁾ asserisce che il nitrato cristallizza in qualsiasi proporzione col nitrato ed in ottaedri come questo, e che quindi è isomorfo con lo stesso, ciò che sarebbe possibile perchè cristallizza con acqua, e, quindi, secondo lui, si avrebbero due formole simili $\text{NO}_4 > \text{PbO}$ $\text{NO}_4 > \text{PbO}$!

(1) Ann. de Chimie, T. 84, p. 5 (1812).

(2) Ann. de Chimie, T. 83, p. 67 (1812).

(3) Ann. de Chimie [3] 2, pp. 87-100 (1841).

(4) J. f. pr. Chemie 86, 1862, p. 300.

(5) J. pr. Chem. 45, 374; J. B. 1847 e 48, p. 385.

Però il Gomès (¹), sotto la direzione del Gerhardt, analizzò il nitrito considerato da Niklès e trovò che la sua composizione corrisponderebbe alla formula $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ciò che dedusse però soltanto dalla determinazione del piombo, dell'azoto e dell'acqua, senza dosare l'azoto nitroso! A quanto ci consta, non risulta siano state fatte altre ricerche su questo composto, e ci sembrò quindi conveniente prepararlo nuovamente, analizzarlo e studiarne le proprietà.

Si è anzi tutto cercato di preparare il nitrito neutro per decomposizione della soluzione calda del sale basico $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con anidride carbonica, ma i cristalli gialli ottenuti dalla soluzione gialla evaporata nel vuoto contenevano 66,04 % di Pb e 17,43 % NO_2 , ossia in essi il rapporto $\text{Pb} : \text{NO}_2 = 1 : 1,19$. Si trattava quindi probabilmente di un nitrato-nitrito e forse anche basico. Si seguì allora un'altra via, e cioè si provò la reazione già proposta dal Lang: $\text{PbCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{AgCl}$. Si mescolarono allo scopo soluzioni di PbCl_2 e AgNO_3 sature a 25° nei volumi calcolati per non avere eccesso nè dell'uno nè dell'altro dei sali reagenti. Non si usarono soluzioni più concentrate, sature a temperatura più elevata, perchè come è noto AgNO_3 si scompone notevolmente già a 30°, e perchè anche il $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ si sapeva essere poco stabile a caldo.

La soluzione filtrata ed addizionata del sale eventualmente in difetto, sino a non avere intorbidimento per aggiunta nè di PbCl_2 nè di AgNO_3 , veniva poscia concentrata. La prima parte di questa operazione si fece eliminando l'acqua in forma di ghiaccio mediante un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale. Conducendo bene l'operazione, e cioè mantenendo il miscuglio frigorifero a — 12° — 15° ed agitando energicamente la soluzione si può separare il ghiaccio puro ed in forma compatta fino a ridurre il volume della soluzione ad $\frac{1}{6}$ circa del primitivo. Una ulteriore concentrazione per congelazione farebbe depositare una parte del sale disciolto insieme al ghiaccio. Il resto della concentrazione fu quindi eseguito in essiccatore sull'acido solforico. Si osservò che non conviene fare il vuoto, perchè anche a pressione ordinaria ed a temperatura ambiente la soluzione si scompone con sviluppo di NO. In seguito alla scomposizione anzi si forma alla superficie un deposito di sale basico, che bisogna di quando in quando eliminare per filtrazione, perchè costituisce un velo che impedisce la evaporazione. Solo quando la soluzione gialla è diventata molto densa cominciano a separarsi cristallini gialli alla superficie, e poi sulle pareti, dei cristalli grandi con facce prismatiche ben formate, di colore giallo-ambra e trasparenti. Questi cristalli furono separati dalle acque madri ed i più belli, scelti meccanicamente, furono posti ad asciugare sopra una piastrina porosa, poscia pestati in pol-

(¹) C. R. 34. p. 187, 1852.

vere, asciugati ancora tra carta ed analizzati. Questo sale I° diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1848 di sostanza diedero gr. 0,1306 di PbO
 gr. 0,1546 " " " gr. 0,0454 NO₂'

La sostanza conteneva quindi 65,60 % Pb 29,40 % NO₂'; in essa il rapporto Pb:NO₂' era quindi 1:2,014.

In un'altra preparazione, fatta in modo analogo alla precedente, si osservò durante l'evaporazione più forte sviluppo di vapori nitrosi, in causa della temperatura ambiente più elevata. Questa volta alla superficie della soluzione ed intorno alle pareti della capsula s'era formata una crosta gialla-limone granulosa, ed al fondo della capsula una massa cristallina gialla-dorata e trasparente. Quest'ultima, insieme ad alcuni cristalli separati dalla crosta, e dalla poca soluzione sciropposa fu lavata con qualche goccia d'acqua, la quale però produceva scomposizione della sostanza.

Il sale II° così ottenuto fu seccato tra carta e pestato: la polvere gialla-limone risultante fu usata per l'analisi. Lo sviluppo di vapori nitrosi durante la concentrazione, l'odore stesso che mandava il sale solido, ed anche il fatto che trattando con acqua la crosta gialla ed anche i cristalli solo una parte si scioglieva, mentre il resto indisciolto aveva l'aspetto di un sale basico, erano indizi che il sale II° era parzialmente decomposto. In fatti l'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,4015 di sostanza diedero gr. 0,2988 di PbO ossia — 69,08 % Pb
 gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,0602 di N₂O₃ ossia — 29,35 % NO₂'
 gr. 0,3095 di sostanza diedero gr. 0,0748 di N₂O₃ ossia — 29,24 % NO₂'
 gr. 0,5315 di sostanza diedero gr. 0,0594 di NH₃ ossia 9,20 % Azoto totale
 gr. 0,8946 di sostanza dopo 3 mesi sopra H₂SO₄ pesavano gr. 0,8947 ossia

non perdettero acqua.

Dall'analisi si deducono i rapporti:

$$\text{Pb} : \text{NO}'_2 = 1 : 1,906 \quad \text{Pb} : \text{N} = 1 : 1,963$$

Se noi confrontiamo i risultati trovati per i due sali e per quello di Lang con le percentuali calcolate dalle formole seguenti:

	Pb(NO ₂) ₂	Pb(NO ₂) ₂ · H ₂ O	Sale I°	Sale II°	Sale di Lang
% Pb	69,20	65,27	65,60	69,08	64,92
" NO ₂ '	30,80	29,05	29,40	29,29	28,25
" N	9,39	8,86	—	9,20	—
" H ² O	—	5,68	5,0 (per diff.)	—	—

vediamo facilmente che il sale primo si avvicinava per la composizione alla formola Pb(NO₂)₂H₂O, e poichè per esso il rapporto Pb:NO₂' = 1:2, le

differenze osservate non sono dovute che alla perdita di una piccola parte dell'acqua, ciò che per altro non permette di dubitare si trattasse dell'idrato $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ per il quale le percentuali dei componenti (29,90 % NO'_2 67,18 % Pb) sono troppo lontane dai valori trovati. Resta quindi confermata l'esistenza dell'idrato $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, già ottenuto da Lang, ma assai impuro, come risulta dai suoi dati analitici.

Il secondo sale analizzato parrebbe dare indizio della esistenza di un sale anidro $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$; noi pensiamo che alla sua formazione abbia potuto contribuire la temperatura più elevata alla quale ha avuto luogo l'evaporazione sull'acido solforico. Questa circostanza ha però anche determinato lo sviluppo di NO in seguito al quale si forma idrato di piombo e nitrato; ecco quindi come si spiega che il sale conteneva 1,5 % in meno di NO_2 , ed anche un po' meno (0,19 %) di azoto totale, nitroso e nitrico. Esso era il nitrito neutro anidro con un piccolo eccesso di PbO e con un po' di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Sulla possibilità di ottenere questo sale anidro puro nulla si può dire per ora. Da questa esperienza risulta intanto che le soluzioni dalle quali si depositano questi nitriti sono tanto instabili che anche evaporandole sull'acido solforico ed a temperatura ambiente difficilmente si può ottenere un sale puro. A ciò contribuisce anche la difficoltà di eliminare le acque madri sciroppose, senza lavare con acqua, la quale favorisce la scomposizione. Poichè la decomposizione ha luogo con eliminazione di NO, sarebbe consigliabile di tentare la preparazione del sale puro in atmosfera di ossido d'azoto.

2. *Conducibilità elettrica del nitrito di piombo.* — Considerando la difficoltà di ottenere il nitrito neutro di piombo solido puro si preferì, usare direttamente la soluzione preparata per doppia decomposizione da AgNO_2 e PbCl_2 e concentrata per congelamento del solvente, nel modo più sopra indicato.

Queste soluzioni usate per le determinazioni della conducibilità erano state fatte con acqua ridistillata della conducibilità specifica $2,4 \cdot 10^{-6}$ a 25° .

La prima soluzione studiata conteneva in 20 cm^3 gr. 0,1824 di PbO (da due determinazioni concordanti) era cioè $\frac{1}{12,22} n$ rispetto a $\frac{1}{2} \text{Pb} - 20 \text{ cm}^3$ della stessa soluzione contenevano gr. 0,0751 di NO'_2 . La soluzione era quindi $\frac{1}{12,21} n$ rispetto a NO'_2 . Da questi dati risulta quindi dimostrato che il rapporto $\text{Pb} : \text{NO}'_2$ è 1 : 2, come si richiede per il nitrito neutro puro. Da due serie di determinazioni coincidenti tra loro, e deducendo la conducibilità dell'acqua, si trovarono i seguenti valori delle conducibilità equivalenti \mathcal{A} alle corrispondenti diluizioni v (litri) ed a 25° :

$v =$	12,22	24,44	48,88	97,77	195,54	391,07	782,14	1564,29
$\mathcal{A} =$	54,09	66,83	80,43	94,27	106,75	117,88	127,19	132,90

Questi valori furono poscia confermati anche dalla determinazione della conducibilità di un'altra soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ che l'analisi dimostrò essere $0,11295 n$ rispetto a NO_2' e $0,1131 n$ rispetto a $\frac{1}{2} \text{Pb}$, ossia in media $0,113 n$ rispetto a $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$. I valori di \mathcal{A} a 25° sono i seguenti:

$v =$	8,25	17,70	35,40	70,80	141,6
$\mathcal{A} =$	48,82	60,90	73,90	87,93	101,46

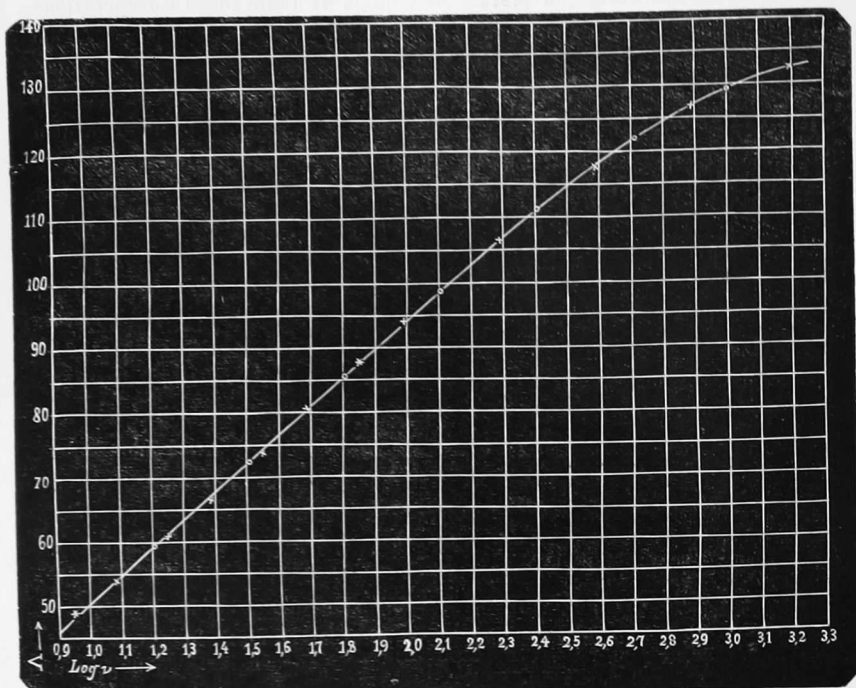


FIG. 1.

Riportando sullo stesso sistema di coordinate i valori delle conducibilità equivalenti come ordinate, ed i logaritmi delle diluizioni come ascisse, i punti corrispondenti alla I^a determinazione segnati con \times danno la curva della figura 1, sulla quale cadono pure quelli \ast della II^a determinazione.

Dalla curva così ottenuta si deducono facilmente i seguenti valori delle conducibilità equivalenti, indicati sulla curva coi segni \circ per le diluizioni $\frac{1}{16}$ $\frac{1}{32}$ $\frac{1}{64}$ ecc. n .

$v =$	16	32	64	128	256	512	1024
$\mathcal{A} =$	59,4	72,3	85,5	98,9	111,3	122,1	129,7

Se si confrontano questi valori con quelli già noti del cloruro e del nitrato di piombo alle stesse diluizioni:

	$v =$	32	64	128	256	512	1024	
Λ	{	$\frac{1}{2}$ PbCl ₂	99,8	110,8	120,3	129,1	135,5	141,9
		$\frac{1}{2}$ Pb(NO ₃) ₂	107,9	116,7	123,8	130,3	134,2	135,5

si vede anzitutto che mentre per le più forti concentrazioni la conducibilità del nitrito è assai inferiore a quella corrispondente del cloruro e del nitrato, con l'aumentare della diluizione la conducibilità del nitrito si avvicina a quella degli altri due sali di piombo. Queste relazioni sono messe in evidenza dai valori delle differenze $\Lambda - \Lambda$ relative ai 3 sali:

		$\frac{1024}{32}$	$\frac{32}{32}$	
$\Lambda - \Lambda$	{			
				Pb(NO ₃) ₂ 27,6
				PbCl ₂ 42,1
				Pb(NO ₂) ₂ 57,4

Questa più forte differenza del nitrito è, almeno in parte, dovuta alla idrolisi. Ed in fatti, per quanto l'acido nitroso non sia eccessivamente debole (esso è circa 20 volte più forte dell'acido acetico, essendo la sua costante di dissociazione = $4,10^{-4}$ (1)) pure l'idrolisi deve farsi sentire, specialmente a forti diluizioni. Le soluzioni di nitrito neutro presentano infatti reazione acida ed idroliticamente dissociate sono anche le soluzioni dei sali del piombo con acidi molto più forti del nitroso, quali il nitrico ed il cloridrico.

Dai dati più sopra riportati risulta inoltre che, a parità di concentrazione equivalente, e specialmente per le più forti concentrazioni, le conducibilità equivalenti del nitrito di piombo sono molto più basse delle corrispondenti del nitrato e del cloruro. La causa di questo fatto va ricercata nella minore concentrazione degli ioni, poichè le mobilità di NO₂' e di NO₃' non sono molto diverse: $\lambda_{NO_2}^{25^\circ} = 63$; $\lambda_{NO_3}^{18^\circ} = 61,8$.

Le cause che possono determinare questa diminuzione del numero di ioni sono di diversa specie. Da un lato è possibile che il sale Pb(NO₂)₂ abbia un grado di dissociazione inferiore a quello del Pb(NO₃)₂ e del PbCl₂, sempre a parità di concentrazione. E poichè la dissociazione dei sali del tipo PbA₂ ha luogo in due fasi PbA₂ → (PbA)· + A' e (PbA)· → Pb·· + A', come fu per es. dimostrato da L. v. Ende (2) per il PbCl₂, si potrebbe ammettere che la diversità dipenda specialmente dalla maggiore stabilità del complesso (PbNO₂)·. D'altra parte per analogia si può ammettere che anche nella soluzione di Pb(NO₂)₂ si abbiano degli anioni complessi, dello stesso tipo anioni Ag(NO₂)₂' e Hg(NO₂)₂'₄, la cui presenza fu dimostrata da Abegg

(1) Schumann, Ber., 33, I, 527; Blanchard, Zft. f. physik. Chemie, 41 (1902), 681.

(2) Zfr. f. anorg. Ch., 26, p. 129 (1901).

e Pick (1) nelle soluzioni dei nitriti di argento e di mercurio. Naturalmente la formazione di complessi di questo genere e la eventuale presenza di altri ancora contenenti diverse molecole di $Pb(NO_2)_2$, contribuirebbero ad abbassare la conducibilità, sia per la diminuita concentrazione ionica, sia per la formazione di ioni meno mobili. Ammettendo che la differenza tra la conducibilità molecolare del nitrito e del cloruro di piombo sia dovuta alla più forte complessità del nitrito, si arriverebbe però alla conclusione contraria a quella dedotta da Abegg e Pick (2) dalla osservazione che la costante di stabilità dell'ione $Hg(NO_2)_4'$ è minore di quella degli ioni corrispondenti $Hg(A)_4'$ dove $A' = Cl' Br' J' e CN'$. Secondo la teoria di Abegg e Bodländer l'ione NO_2' sarebbe perciò più elettroaffine del Cl' e quindi dovrebbe avere minore tendenza a dare ioni complessi anche col piombo. Questa contraddizione alla deduzione di Abegg e Pick non sarebbe però isolata, perchè esistono nitriti complessi, i cui corrispondenti cloruri o non sono noti (cobaltinitriti) o sono assai meno stabili (palladonitriti). Se non che la presenza e tanto meno la concentrazione di anioni $Pb(NO_2)_n^{(n-2)}$ o $[n Pb(NO_2)_2 NO_2]$ non è ancora determinata, nè resta escluso che gli ioni complessi che influenzano prevalentemente la conducibilità siano cationi $[n Pb(NO_2)_2 \cdot Pb]^{+}$, simili a quelli già noti dell'argento e del mercurio, la cui stabilità non dipende, almeno direttamente, dalla elettroaffinità dell'anione.

Ad ogni modo non solo la conducibilità, ma anche la colorazione intensamente gialla delle soluzioni di nitrito di piombo sarebbe indizio della presenza di ioni complessi.

Chimica fisiologica. — Intorno al contegno dell'idrossilamina nell'organismo animale (3). Nota di R. CRUSA e di R. LUZZATTO (4), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'azione dell'idrossilamina sull'organismo animale è stata oggetto di osservazione da parte di parecchi autori fra i quali ricordiamo in prima linea: Bertoni e Raimondi (5), Lewin (6), Lewin e Goldschmidt, (7), Löw (8), Pasquali (9), ecc.

(1) 34, f. anorg. Ch., 51-1, 1906, Pick-Dissertation-Breslain, 1906.

(2) Zeitschr. anorg. Ch. 51, 1, 1906 e Pick, Dissertation Breslau, 1906.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna, e nell'Istituto Farmacologico dell'Università di Camerino.

(4) Siccome non è facile distinguere nettamente le ricerche eseguite da ciascuno degli AA. così nella disposizione dei nomi si è avuto riguardo soltanto all'ordine alfabetico.

(5) Rend. Ist. Lombardo [2], XV, 122.

(6) Arch. f. Exp. Path. u. Pharmak., 20, 306.

(7) Id. id., 37, 65.

(8) Pfüger's Arch., 35, 516. Cfr. anche Eichhoff: Monatsh. Dermatol., 8, 12, Marpmann. Ph. C., 30, 245.

(9) Bollettino Chimico Farmacologico, 1894, 577.