

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

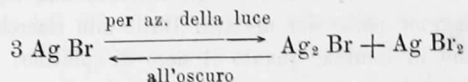
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

mile azione, mentre manca per essi, o resta soffocato l'effetto positivo, che è proprio degli altri. Alcune mie esperienze danno la serie seguente, i cui primi termini danno effetto positivo (+) che va diminuendo nei successivi fino al 5°, al di là del quale incomincia l'effetto negativo (—) che ha il suo massimo nel platino:

(+) Cd, Zn, Al, Pb, Fe, ... Cu, Sn, Ag, Pd, Ir, Ni, Au, Pt (—).

Ora, se noi rappresentiamo l'equilibrio tra i sistemi fotochimici di questa reazione con lo schema recentemente proposto (1):



possiamo considerare la azione del platino a distanza, come un'azione acceleratrice della reazione inversa di quella fotografica; in ogni modo una *azione catalitica che si compie a distanza*, sia essa considerata come diretta, vale a dire, proveniente da vibrazioni o emanazioni speciali del metallo, sia come indiretta, proveniente cioè da una azione intermediaria di altre sostanze prodotte, o (attratte?) dalla presenza del platino; ipotesi questa che si presenta come più verosimile, dato che l'azione manca con lo scomparire dell'umidità e dato che essa si esplica intensa solo alla superficie della pellicola sensibile, e si mostra inoltre più intensa, benchè più diffusa, se tra il metallo e lo strato sensibile intercede uno spazio, il quale permette all'aria di circolare; in caso contrario, vale a dire quando la distanza è troppo piccola, l'azione si manifesta solo intorno ai bordi del metallo. La differenza tra l'effetto prodotto dalla lamina di platino e dal nero di platino, non è molto grande, di solito però è più intensa quella del secondo.

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (2).
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO,

V. — NITRITI BASICI DI PIOMBO (3).

1. *Azione dell'idrato di piombo sul nitrito di piombo e potassico.* — Per le ricerche che si volevano eseguire onde stabilire quali tra i nitriti basici di piombo sono composti definiti, era interessante avere il sale basico nel quale il rapporto Pb: NO₂ fosse il più basso tra quanti erano stati osservati.

Questo sale era il Pb(NO₂)₂. Pb(OH)₂ già preparato da Bromeis (4) in cristalli gialli, bollendo per poco tempo col piombo la soluzione del sale

(1) v. Homolka, Jahrb. f. Photographie etc. Eder, 1907.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(3) Vedi questi Rendiconti [5] 17, 1° sem., p. 825 e ibid., 2° sem., p. 173.

(4) Ann. Chem. Pharm. 72, p. 38.

$4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dalla soluzione, insieme al sale giallo, s'era però depositato anche il sale $\text{PbN}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nè il $\text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ era più stato riottenuto da alcuno degli sperimentatori, che avevano studiato l'azione del piombo sul suo nitrato.

Essendo le condizioni di formazione di questo sale poco ben definite, ed essendo noto che per azione del piombo sul nitrato di piombo, quando non si faccia reagire un eccesso tanto forte di piombo che il nitrito basico formato corrisponda al rapporto $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 2:1$, si deposita facilmente qualche nitrato-nitrito, che sarebbe stato difficile separare, si tentò di preparare questo ed eventualmente altri nitriti basici per azione dell'ossido idrato di piombo sul nitrito dello stesso metallo.

Ma poichè la preparazione del nitrito neutro è assai incomoda, ed il sale facilmente scomponibile, con formazione di nitrato, si preferì usare come materia prima il nitrito doppio di piombo e potassico. I risultati della esperienza descritta nel precedente capitolo avevano già insegnato il modo di ottenere anche in forti quantità il sale doppio $2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, che si separa facilmente dalla soluzione calda non eccessivamente concentrata di 2 mol. di acetato di piombo e 7 mol. di nitrito potassico. Altre porzioni del sale doppio si ottenevano per ulteriore concentrazione delle acque madri. Ed il composto veniva purificato per ricristallizzazione dall'acqua.

La soluzione 30 % circa di questo sale veniva scaldata fin verso l'ebollizione e continuando ad agitarla energicamente vi si aggiungeva a piccole porzioni l'idrato di piombo di fresco precipitato e ben lavato, sospeso in poca acqua.

L'idrato in principio si scioglie rapidamente nella soluzione calda, ma poi la dissoluzione si fa più lenta, finchè al fondo del recipiente comincia a formarsi un precipitato pesante. È bene allora cessare di aggiungere l'idrato di piombo e si deve filtrare rapidamente alla pompa la soluzione bollente.

Per raffreddamento si separano delle squamette cristalline di splendore madreperlaceo e giallognole che, raccolte sul filtro, venivano lavate con poca acqua e seccate tra carta o sopra una mattonella porosa. Dalle acque madri, trattate nuovamente con idrato di piombo si separano nuove porzioni del sale basico, ma non è possibile così trasformare tutto il nitrito doppio nel sale basico; è conveniente dopo un certo numero di trattamenti, ricristallizzare dalla soluzione il nitrito doppio ancora inalterato, per separarlo dall'eccesso di KNO_2 . Il sale doppio così recuperato può essere usato per una successiva preparazione. L'analisi del sale a squamette cristalline, ottenuto a questo modo, ha dato i seguenti risultati; i numeri d'ordine dei campioni analizzati si riferiscono a frazioni ottenute separatamente da diverse preparazioni:

Sale N.	gr. di sost. hanno dato gr. PbO ₂		% Pb	gr. di sost. contengono gr. NO ₂		% NO ₂	Pb:NO ₂ =
1	0,3530	0,3022	74,17	0,5012	0,0482	16,80	1:1,021
	0,2855	0,2441	74,05				
2	0,3422	0,2965	75,04	0,6007	0,0839	13,97	1:0,83
				0,2132	0,0294	13,78	
3	0,3404	0,2940	74,87	0,3482	0,0603	17,33	1:1,020
				0,4454	0,0776	17,43	1:1,026
4	0,4796	0,4128	74,54	0,3272	0,0550	16,80	1:1,013
				0,4450	0,0749	16,83	1:1,011
5	0,3495	0,3014	74,69	0,4156	0,0697	16,78	
Calcolato per le formole:							
	Pb(OH) ₂ Pb(NO ₂) ₂		76,65			17,06	—
	Pb(OH) ₂ . Pb(NO ₂) ₂ H ₂ O		74,17			16,51	—
	2[Pb(OH) ₂ . Pb(NO ₂) ₂] H ₂ O		75,39			16,77	—

Tutti questi dati, ad eccezione di quelli relativi al sale N. 2, mostrano anzi tutto che nella reazione studiata si forma un sale basico nel quale il rapporto $Pb:NO_2 = 1:1$.

Le percentuali trovate si avvicinano a quelle calcolate per il sale $Pb(OH)_2 \cdot Pb(NO_2)_2$ con 1 o $1/2$ mol. di H_2O di cristallizzazione, ma oscillano entro limiti un po' forti e non si accordano esattamente con alcuna delle formole citate.

Inoltre si osserva, che, escluso il sale 2, il rapporto $Pb:NO_2$ dà costantemente indizio di un eccesso di NO_2 . È quindi probabile che insieme al sale basico precipiti un po' di KNO_2 o di nitrito doppio, che non viene eliminato completamente lavando il prodotto. Infatti questo ha luogo in proporzioni molto più notevoli quando si tratta con $Pb(OH)_2$ una soluzione troppo concentrata di sale doppio. In diversi casi si osservò che il sale basico da prima formato si trasforma a contatto delle acque madri in cristallini, gialli arancio uniti in grani. Uno di questi sali fu analizzato e conteneva 63,57 % Pb 23,99 % NO_2 e 3,65 % di K , ciò che corrisponde approssimativamente ai rapporti $6PbO:3N_2O_3:2KNO_2$. In un altro campione ottenuto in modo analogo e contenente solo tracce di potassio si trovò 74,61 % Pb e 21,31 % NO_2 , da cui si calcola approssimativamente il rapporto $2Pb:3NO_2$. Anche l'aspetto dei diversi sali basici analizzati variava: le squamette, generalmente gialle pallide, mostravano talora una colorazione gialla più intensa, oppure si ottennero cristalli appuntiti giallo-chiari (N. 6). Oltre l'eccesso di NO_2 contenuto nei sali studiati sembra varii anche la percentuale d'acqua.

Per ottenere un sale a composizione definita e costante si provò a ricristallizzare il sale basico, preparato nel modo già indicato. Per evitare meglio

che fosse possibile la scomposizione idrolitica, si usava per la ricristallizzazione la soluzione gialla già satura a caldo del sale stesso, lasciata raffreddare e filtrata dalla parte indisciolta. A questa soluzione, scaldata verso l'ebollizione ed agitata continuamente, si aggiungeva il sale basico a piccole porzioni, fin che se ne scioglieva. La soluzione satura così ottenuta veniva filtrata rapidamente dal residuo, e si faceva cristallizzare il sale per raffreddamento.

Il precipitato, costituito di sottili squamette giallognole veniva raccolto sul filtro, deacquificato alla pompa, lavato con poca acqua fredda e seccato tra carta. Riporto qui le analisi di diversi campioni:

Sale N.	gr di sostanza hanno dato gr.		% PbO	gr. di sost. hanno dato gr. NO ₂		% NO ₂	Pb: NO ₂ =
1	0,4192	0,3622 PbO ₂	74,83	0,7044	0,1151	16,34	1:0,981
2	0,6216	0,4984 PbO	74,42	0,5199	0,0843	16,21	1:0,979
3	0,6688	0,5362 PbO	74,42	0,5203	0,08556	16,44	1:0,993

Dai rapporti Pb: NO₂' si vede che nella ricristallizzazione è difficile evitare completamente la idrolisi, e che quindi il sale Pb(OH)₂. Pb(NO₂)₂. H₂O cristallizza con quantità più o meno forti di un sale più basico. E che si formi un sale più basico nella ricristallizzazione risulta non solo dal fatto che nelle acque madri il rapporto Pb: NO₂' < 1, ma anche perchè nella ricristallizzazione si forma sempre un residuo poco solubile, costituito da una polvere nocciola chiaro in cui il rapporto Pb: NO₂' è vicino e a 3:2. Un campione diede per es. all'analisi 82,76 % di Pb e 11,26 % NO₂', Pb: NO₂' = 1:0,61. Adoperando una soluzione che contenga una buona quantità di nitrito neutro ed evitando di scaldare troppo si può però limitare l'idrolisi in modo da ottenere il composto Pb(OH)₂. Pb(NO₂)₂. H₂O quasi puro, come mostra l'analisi del sale 3.

Devesi inoltre osservare che lasciando raffreddare lentamente la soluzione ottenuta scaldando a b. m. 20 gr. del sale basico con 125 cm³ delle acque madri, ottenute trattando ripetutamente il sale basico primitivo, si separarono invece delle solite squamette, dei cristalli aghiformi di colore arancio, di cui riporto l'analisi:

gr. 0,2988 di questo sale hanno dato gr. 0,2469 di PbO 76,70 % Pb
gr. 0,4927 contenevano gr. 0,09204 NO₂' ossia 18,68 % NO₂'

A queste percentuali corrisponde il rapporto Pb: NO₂' = 1:1,095.

Anche in un altro caso simile il sale ricristallizzato era di colore giallo molto più intenso che d'ordinario, e conteneva 76,26 % di Pb e 17,12 % NO₂' ciò che corrisponde al rapporto Pb: NO₂' = 1:1,009. La composizione di

questi prodotti si avvicina alla formola $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ o $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (76,65 % Pb - 17,06 % NO_2) già attribuita da Bromeis al sale giallo più sopra ricordato. Si può quindi concludere che esiste il sale basico contenente 2PbO per $1\text{N}_2\text{O}_3$ e che col metodo di preparazione da noi indicato si forma di preferenza l'idrato $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; che però in certe condizioni si ottiene lo stesso sale con una molecola di acqua di meno $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ e che probabilmente la presenza di questo sale in quantità variabili contribuisce, insieme alla causa più sopra ricordata, a rendere incostante la composizione del primo idrato. Va notato inoltre che anche il sale preparato da Bromeis non aveva la composizione esattamente corrispondente alla formola attribuitagli, poichè secondo la sua analisi conteneva 82,46 % $\text{PbO} = 76,56$ % Pb, 8,93 % O_3 e 4,91 % N_2 (corrispondente a 16,10 % NO_2), mentre la formola ne richiederebbe 17,06. Il rapporto Pb: N era quindi eguale e 1:0,9454, ossia anche in questo caso il sale conteneva un eccesso di PbO . Ad ogni modo, ad onta della difficoltà di ottenere dei prodotti puri, sembra che la possibilità di arrivare allo stesso composto per vie così diverse, e la proprietà che questo sale basico possiede di venire ricristallizzato ripetutamente, conservando la medesima composizione, siano indizi sufficienti per ritenere che esistono effettivamente le combinazioni chimiche definite $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ con 1 e 2 mol. di H_2O .

Come fu detto precedentemente, quando si tratta con l'idrato di piombo la soluzione del nitrito doppio si forma un residuo poco solubile di colore leggermente giallognolo o nocciola, le cui proporzioni diventano più forti, se si fa agire un eccesso di idrato di piombo. Quest'ultimo non va in soluzione, ma a spese del nitrito disciolto si trasforma più o meno completamente in un nitrito più basico del precedente. L'analisi d'uno di questi residui ha dato i seguenti risultati: 80,76 % Pb e 13,25 % NO_2 , percentuali corrispondenti al rapporto $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,737$. In altri casi si osservò anche una più forte basicità; ma non sembra questo un modo adatto a preparare dei composti basici puri, per la difficoltà di separare i diversi sali basici che possono formarsi dall'eccesso di idrato di piombo eventualmente presente.

2. *Azione del piombo sulla soluzione di nitrato di piombo.* — Queste esperienze non furono eseguite allo scopo di fare un nuovo studio sistematico sull'azione del piombo metallico sul nitrito; le numerosissime ricerche dei precedenti sperimentatori (Berzelius, Chevreul, Peligot, Bromeis, v. Lorenz Peters) mostravano abbastanza chiaramente come uno studio di questo genere sarebbe stato poco promettente. Si è soltanto cercato di riottenere qualcheduno dei nitriti basici già preparati a questo modo da altri, per servirsene nelle ulteriori esperienze. Qui sono riferite solo alcune osservazioni che sembrano non prive di interesse. Si volle anzitutto preparare il nitrito basico

$4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, che si forma facendo bollire lungamente la soluzione diluita di nitrato di piombo con un eccesso di piombo metallico e che sarebbe il prodotto limite della riduzione del nitrato col piombo metallico. Era stato ottenuto probabilmente da Berzelius (¹), in forma impura, e la sua esistenza pareva accertata dalle esperienze di Chevreul (²), Peligot (³), Bromeis (⁴) e v. Lorenz (⁵), mentre il Peters (⁶) nel suo studio sistematico non riuscì a riottenerlo ed osservò che in luogo di esso si formava il sale $3\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{PbO}$ o $3\text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$.

Era quindi interessante vedere se si poteva preparare il $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ricordiamo anzitutto che un sale di composizione assai vicina a quella della ultima formola ci venne fornito dalla casa Erba di Milano. Esso conteneva 83,63 % Pb e 9,15 % NO_2 e 2,84 % di azoto totale, ossia $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,492$ $\text{Pb}:\text{N} = 1:0,4998$. Anche a noi riuscì facile preparare il sale desiderato, di cui furono analizzati i campioni A, B e C, ottenuti da tre diverse operazioni e però della stessa composizione e dell'aspetto già descritto dai precedenti sperimentatori. La preparazione del sale A si fece aggiungendo il piombo metallico finamente diviso (ottenuto per elettrolisi di una soluzione dell'acetato con elettrodi di piombo) alla soluzione bollente di 25 gr. di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 1500 cm^3 di acqua. Questa soluzione era contenuta in un pallone rotondo chiuso da un tappo con refrigerante a ricadere. La spugna di piombo, depositata elettroliticamente reagisce rapidamente col nitrato. Se ne aggiunsero prima 25 gr. e dopo 2 ore ancora 6 gr. L'ebollizione durò 3 ore e la soluzione leggermente gialla fu filtrata bollente dal residuo costituito di Pb e di una sostanza biancastra. Si separò da prima una polvere bianca e, durante la notte, cristallini aghiformi di splendore setaceo e di colore salmone pallido (Sale A), che furono separati dalla polvere bianca più leggera, scuotendo con acqua e decantando la sospensione. Anche il sale B fu ottenuto nello stesso modo, soltanto l'ebollizione durò 8 ore e si aggiunsero 25 gr., poi 6 gr. e finalmente ancora 5 gr. di piombo.

La soluzione leggermente giallastra e torbida fu filtrata, e lasciò depositare per raffreddamento il sale B (30 gr.) in cristallini aghiformi color salmone chiaro, riuniti in fiocchi aderenti alle pareti, che furono separati dai pochi cristallini gialli, splendenti che s'erano formati insieme.

Le acque madri del sale B contenevano in 25 cm^3 gr. 0,260 di NO_2 gr. 0,0115 di azoto totale e gr. 0,1625 di PbO (0,1508) Pb ossia $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,775$ e $\text{Pb}:\text{N}$ totale = 1:0,924. La soluzione conteneva quindi an-

(¹) G. Ann. 40-194 e 200, 46, 156.

(²) Ann. Chim. 83 p. 72, 1812.

(³) Ann. de Chim., et phys. [3] 2, p. 87 (1841).

(⁴) Ann. Pharm. 72, 38. Jahresber. 1849, 280.

(⁵) Wien. Akad. Ber. (2 Abth.) 84, 1133.

(⁶) Zeitschr. f. Anorg. Ch. Bd. 11, pag. 116 (1896).

cora NO'_3 ad onta che il piombo, apparentemente non reagisse più. Nella preparazione del sale C si fece bollire una soluzione di 30 gr. di $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ da prima per circa 3 ore e $\frac{1}{2}$ con circa 40 gr. di piombo aggiunti a più riprese e poichè il sale rosa s'era depositato con una quantità piuttosto forte di cristalli giallo-oro, si fece bollire nuovamente con un eccesso di piombo per 7 ore, ed il sale C si depositò in aghi sottili color rosa salmone. I sali così ottenuti vennero lavati con acqua ed asciugati tra carta. Le analisi diedero i seguenti risultati:

Sale A.	gr. 0,6038	conteng. gr. 0,0566	NO'_2 9,38 %	NO'_3	
"	0,4567	diedero " 0,4131	PbO 90,45 %	PbO . 83,96 %	$\text{Pb} : \text{NO}'_3 = 1:0,502$
"	0,7502	" " 0,0264	NH_3 2,899 %	N totale	
"	1,2335	" " 0,0429	NH_3 2,86 %	" = 9,38 %	$\text{NO}'_2 : \text{Pb} : \text{N} = 1:0,502$
Sale B.	gr. 0,6424	conteng. gr. 0,0610	NO'_2 9,50 %	NO'_3	
"	0,4643	diedero " 0,4201	PbO 90,48 %	PbO . 83,98 %	$\text{Pb} : \text{NO}'_3 = 1:0,508$
"	1,6720	" " 0,0588	NH_3 2,89 %	N totale = 9,49 %	$\text{NO}'_2 : \text{Pb} : \text{N} = 1:0,508$
Sale C	gr. 0,05550	conteng. gr. 0,5916	PbO 90,32 %	PbO . 83,84 %	Pb
"	0,5848	" " 0,0550	NO'_2 9,41 %	NO'_3	$\text{Pb} : \text{NO}'_3 = 1:0,504$
"	1,4767	diedero " 0,0520	NH_3 2,898 %	N = 9,50 %	$\text{NO}'_2 : \text{Pb} : \text{N} = 1:0,509$
Calcolato per	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$		83,96 %	Pb 9,34 %	NO'_2 2,85 %

Resta dunque accertata l'esistenza del composto $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ già preparato da Chevreul e, ad eccezione del Peters, da quanti dopo di lui studiarono l'azione del piombo sulle soluzioni del nitrato. È anche logico ammettere che questa sostanza, che cristallizza così bene e che ottenuta in circostanze così diverse, quali furono sperimentate dai diversi autori, presenta sempre la stessa composizione sia, una combinazione definita.

L'analisi, già riportata, delle acque madri del sale B, come pure l'osservazione che insieme al sale $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipitavano dei cristalli giallo-oro di un sale meno basico, mostravano che le soluzioni da cui si deposita questo sale basico, quantunque trattate con forte eccesso di piombo contengono ancora NO'_3 non ridotto e più NO'_2 di quanto corrisponde alla formula del nitrito analizzato. Di qui la necessità di usare una soluzione molto diluita di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ onde evitare che insieme al sale $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si separino altri nitriti meno basici, o nitrati-nitriti più solubili di questo; quali possono prendere origine dai componenti della soluzione in equilibrio col piombo metallico.

I cristallini giallo-arancio pesanti formati insieme al $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si ottennero in più forti proporzioni in una prova eseguita per preparare il sale $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$ secondo v. Lorenz (azione di 2Pb sopra 1 mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in soluzione diluita). Dalla soluzione si separarono per raffreddamento insieme al sale giallo-arancio dei cristallini bianchi-giallastri, che difficilmente si potevano separare dal miscuglio.

L'analisi mostrò che il sale bianco era un composto basico contenente nitrato e nitrito in proporzioni variabili, a seconda della preparazione. I cristalli giallo-arancio sembravano costituiti di un composto puro, non si riuscì però ad eliminare completamente la sostanza bianca. Si analizzarono due sali ottenuti separatamente:

I gr. 0,7118	diedero gr. 0,6384 PbO	83,25 % Pb	89,69 % PbO	
" 0,5420	" " 0,0668 NO ₂	12,33	NO ₂	10,18 % . N ₂ O ₃ Pb:NO ₂ = 1:0,666 =
" 0,9733	" " 0,8730 PbO	83,25 % Pb	99,87	= 3:1,998

II gr. 0,8686	diedero gr. 0,1089 NO ₂	12,65 % NO ₂	10,45 % NO ₃	Pb:NO ₂ = 3:2,04
" 0,6107	" " 0,5470 PbO	83,14 % Pb	89,57 % PbO	
			100,02	

Calcolato per 3PbO.N₂O₃ 83,34 % Pb 12,36 % NO₂

Il sale I si separò dalla soluzione di 25 gr. di Pb(NO₃)₂ in 1500 cm³ di H₂O bollita per 5 ore con 31 gr. di Pb. Il sale II si ottenne pure in modo analogo, ma usando una quantità un po' più forte di piombo. Pare dunque che in queste condizioni si formi il composto definito 3PbO.N₂O₃ preparato già da Bromeis in aghi sottili rosso mattone o verdi, forse identico al sale cui Lorenz attribuì la formola 11PbN₂O₄.Pb(OH)₂.20PbO, e poscia preparato anche dal Peters nella forma verde. L'aspetto però poco omogeneo della sostanza da me analizzata non permette di concludere con certezza si trattasse di un composto definito.

Chimica. — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico* (1). Nota di G. BRUNI e A. AITA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mi propongo di esporre in una serie di Note i risultati di ricerche sperimentali abbastanza estese che ho intraprese da circa un anno insieme col dott. C. Sandonnini e con i laureandi in chimica A. Aita e G. Nadalini. Nelle prime Note verrò esponendo puramente i metodi seguiti ed i dati sperimentali, riservandomi di discutere in una Nota riassuntiva l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti e le conseguenze di natura generale che se ne possono trarre.

In una prima serie di lavori si determinò la variazione della conduttività elettrica di numerosi acidi durante la neutralizzazione con idrato sodico o potassico. Questo metodo fu già usato da vari autori e principalmente da D. Berthelot (2), da Miolati e Mascetti (3), e da Küster e Grütters (4).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Ann. de chimie et phys. (6), 24, 19 (1891).

(3) Gazz. chim. ital. 31, 1, 93 (1901).

(4) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 35, 454 (1903); 42, 225 (1904).