

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

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (1).
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

VI. — NITRATI-NITRITI DI PIOMBO (2).

È noto che facendo agire il piombo, in quantità non troppo forti, sulle soluzioni del nitrato di piombo, si ottengono delle sostanze cristalline, che, per la loro composizione e per il modo di scomporsi, si possono considerare risultanti dalla unione di nitriti e nitrati basici. Come si disse già, è assai probabile che di questi numerosi composti, ai quali furono attribuite formole determinate, pochi siano combinazioni definite e che per lo più si tratti di miscugli, come ha cercato di mostrare il Peters (3).

Il problema di stabilire con certezza quali delle formole proposte corrispondano a combinazioni vere e proprie, si presenta assai difficile e non è accessibile al metodo già tentato per i nitriti. Qui sono riportate soltanto alcune esperienze preliminari intorno alla costituzione di questi composti singoli, che si riscontrano solo tra i sali del piombo e del mercurio; se come nitrati-nitriti si vogliono considerare i composti che da Ray (4) furono considerati nitriti mercurioso mercurici, come ad es. $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (iponitrato mercurioso) e $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Hg}_2(\text{NO}_4)$ (5).

Tra i vari nitrati-nitriti del piombo presenta speciale interesse il sale $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la cui individualità non pare si possa mettere in dubbio, poichè fu ottenuto, a quanto pare, già da Proust e da Berzelius, poscia da Peligot (6) che per primo ne determinò esattamente la composizione, e quindi da quanti altri studiarono la riduzione delle soluzioni di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ col piombo (Gerhardt, Bromeis, v. Lorenz e Peters). Quest'ultimo poi lo preparò anche per azione del KNO_2 sul $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Anche la sua proprietà di ricristallizzare inalterato, conferma trattarsi di un composto definito. Sarebbe questo ancora l'unico sale, oltre forse quello di mercurio più sopra citato, che si potrebbe considerare come sale neutro dell'ipotetico acido iponitrico H_2NO_3 . Infatti $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{PbNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Lo stesso Peligot, dopo avere descritto i due nitrati-nitriti di piombo

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

(2) V. questi Rendiconti [5] XVII, 1° sem., 1908, pag. 825; ibid. 2° sem., pagg. 173, 288 e 377.

(3) Zft. f. anorg. Chem., 11, pag. 148, (1896.)

(4) Jahresber. der Chem., 1897, pag. 975 e Journ. Chem. Soc., 71. 337.

(5) Gerhardt, Lieb. Ann., 72, 74 (1849); Brooks, Pogg. Ann., 66, 63.

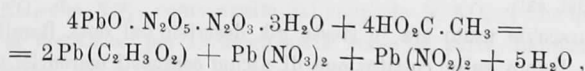
(6) Ann. de Chimie et de Phys. [3], 2, 87.

da lui ottenuti, tra i quali il sale in questione, discute se questi sali si debbano considerare come derivati dell'acido iponitrico, combinato integralmente alla base, o come risultanti dalla combinazione di nitrati e nitriti basici di piombo, e conclude che quest'ultima opinione sembra la più probabile. Egli aggiunge in fine che l'acido iponitrico pare sia un acido *doppio*, simile all'iposolforoso, ma assai più labile di questo.

Per risolvere la questione assai interessante della esistenza di ioni iponitrici, era anzitutto necessario stabilire se in questi nitrati-nitriti l'azoto nitroso-nitrico faccia parte di un anione complesso, poichè si poteva anche dubitare che l' NO'_2 formasse col piombo un catione complesso. Essendo il sale poco solubile nell'acqua fredda (secondo Gerhardt se ne scioglie 1 parte in 80 parti di acqua a 23°), ed essendo noto che si scioglie molto meglio nell'acido acetico, sia diluito che concentrato, senza scomporsi (Peligot), si cercò di studiarlo in soluzione leggermente acetica. Prima conveniva però vedere come l'acido acetico agiva da dissolvente. Allo scopo si agitò un eccesso del sale con acido acetico di varia concentrazione fino a saturazione alla temperatura costante di $13^\circ,2$ - $13^\circ,4$ e si determinò nella soluzione l'ossido di piombo. Riportiamo qui sotto i risultati:

Normalità del'acido acetico	(H_2O distill.)					
	0	0,05	0,100	0,25	0,5	0,75
Gr. PbO in 20 cm^3 di sol.	0,1202	0,2646	0,437	1,090	1,938 ?	3,1748
Lo stesso valore calcolato	—	0,2083	0,4166	1,042	2,083	3,125

Il sale sperimentato era un prodotto fornitoci da Merck per nitrito di piombo e che invece all'analisi mostrò contenere 72,91 % Pb , 7,58 % NO'_2 e 4,61 % N totale, ossia $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,467$ $\text{Pb}:(\text{NO}'_2 + \text{NO}_2) = 1:0,93$. Era quindi il sale da noi studiato con un piccolo eccesso di PbO e di nitrato. Tenendo conto di questi dati analitici, e supponendo che l'acido acetico agisca da dissolvente trasformando il sale secondo l'equazione:



si calcolarono i valori della terza serie. Non potendosi calcolare quanto sale basico indecomposto andasse in soluzione, indipendentemente dall'azione dell'acido acetico, l'accordo è sufficiente per dimostrare che nella soluzione non si ha il sale basico inalterato, ma un miscuglio di 2 mol. di acetato, 1 di nitrato ed 1 di nitrito di piombo. Anche lo studio di una soluzione contenente nitrato e nitrito neutro di piombo nei rapporti molecolari era però interessante in quanto poteva mostrare se e quali complessi si formano tra il nitrato ed il nitrito. Conveniva però anzi tutto procurarsi il sale

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro, ciò che ci riuscì facilmente ricristallizzando dall'acqua calda il sale di Merck precedentemente ricordato. Il sale cristallizzato in grandi scaglie cristalline, di colore giallo-solfo, aveva la seguente composizione:

	% PbO	% NO_2	% N totale
Trovato	77,80	8,10	4,90
Calcolato	77,68	8,02	4,89

Se ne fece una soluzione saturandone a 12-13° l'acido acetico 0,25 n. La soluzione gialla così ottenuta fu analizzata. A questo proposito notiamo che essendosi osservato non potersi usare il solito metodo di Raschig, in presenza dell'acido acetico, per dosare il residuo nitroso NO'_2 , si applicò invece con

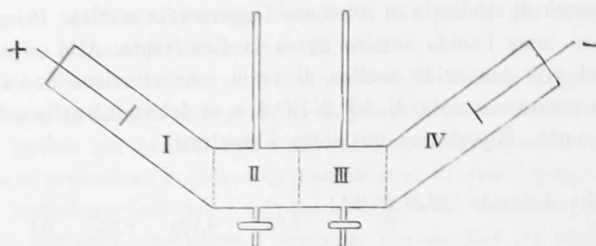


FIG. 1.

buon risultato il metodo Lunge, lasciando cadere il nitrito (dopo eliminato il piombo) nel permanganato $\frac{1}{10}$ n. scaldato verso 50° ed acidificato con H_2SO_4 ; 20 cm^3 di soluzione contenevano gr. 1,0935 di PbO, 0,1086 di NO'_2 e 0,0698 di azoto totale, ossia $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,481$ $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,013$. Questa soluzione servì per determinare le variazioni di concentrazione del piombo, di NO'_2 ed NO_3 al catodo ed all'anodo durante l'elettrolisi. È noto in fatti che queste determinazioni forniscono indizi preziosi intorno alla costituzione dei sali.

L'apparecchio usato era lo stesso già descritto dal dott. Borelli nel suo interessante lavoro sulla costituzione di alcuni composti mercurici ⁽¹⁾ e rappresentato schematicamente nella fig. 1. Era costituito cioè da quattro tubi di vetro tenuti insieme per mezzo di armature metalliche, e costituenti quattro scompartimenti, separati da diaframmi di carta pergamenata, compressa tra i dischi metallici delle armature. La soluzione da studiare riempiva gli scompartimenti mediani II e III, mentre gli estremi I e IV, aperti superiormente,

⁽¹⁾ R. Accademia delle Scienze di Torino, Memorie, Serie II^a, 4^o. 58, (1906-07) pagg. 48-56, fig. 6.

e separati il I dal II ed il IV dal III mediante i diaframmi, contenevano gli elettrodi di platino liscio in una soluzione di acetato di zinco, della stessa densità della soluzione studiata (1,057). Questa disposizione è necessaria per evitare che la soluzione di nitrito e nitrato venga a contatto degli elettrodi, dove gli ioni NO'_2 ed NO'_3 subirebbero alterazioni tali da non permettere alcuna conclusione dalla variazione delle loro concentrazioni. Questa esperienza preliminare si fece elettrolizzando la soluzione per un'ora e 10' con un'intensità di circa 0,100 Amp.; nel voltmetro ad argento intercalato si depositarono gr. 0,4722 di Az. corrispondenti a 7,040 Amp. minuti.

Terminata l'elettrolisi, furono raccolti separatamente i liquidi dei quattro scompartimenti, ne furono misurati i volumi, e dalle analisi di diverse porzioni si dedussero i seguenti valori:

	gr. PbO	gr. NO'_2	gr. N totale	Pb: NO'_2	Pb: N	N: NO'_2
Nello spazio I anodico	0,0279	0,0303	0,0353	1:5,206	1:20,09	1:0,261
" " II "	3,773	0,3929	0,2653	1:0,5042	1:1,12	1:0,4504
" " I+II "	3,8009	0,4232	0,3006	1:0,5379	1:1,2627	1:0,4294
" " III catodico	3,715	0,3456	0,2014	1:0,450	1:0,861	1:0,5233
" " IV "	0,2521	0,0012	0,0007 ^(*)	1:0,0230	1:0,046?	1:0,5?
" " III+IV "	3,9671	0,3468	0,2021	1:0,4233	1:0,809	1:0,5234
Nella soluzione positiva . . .	—	—	—	1:0,481	1:1,013	1:0,4748

(*) L'azoto totale non si poté determinare, perchè troppo poco; si ammise quindi che fosse passato solo per diffusione ed in quantità tale che $\text{N}:\text{NO}'_2 = 1:0,5$.

Questa 1^a esperienza orientativa mostrava già che l'ione NO'_2 , o le molecole neutre $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, non formano cationi complessi col piombo, poichè nella soluzione di acetato di zinco dello spazio IV catodico era passato tanto poco NO'_2 rispetto al piombo immigrato da doversi ammettere che al passaggio di NO'_2 avesse contribuito solo la diffusione. L'analisi della soluzione di acetato di zinco dello spazio anodico I dimostra che vi sono immigrati più ioni NO'_3 che NO'_2 , come risulta dal rapporto $\text{N}:\text{NO}'_2$, e che quindi questi due ioni si muovono, per lo meno nella massima parte, indipendentemente uno dall'altro, ed in modo corrispondente alla più forte dissociazione del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ed alla maggiore mobilità dell'ione NO'_3 .

La quantità di piombo trasportata nello spazio I, se non esclude che il piombo faccia parte di anioni complessi, mostra tuttavia che la corrente deve venire trasportata solo in piccola proporzione da tali ioni.

Le variazioni di concentrazione degli spazi II e III confermano le precedenti deduzioni, mostrando che gli ioni NO'_2 ed NO'_3 si muovono verso l'anodo e che gli NO'_3 migrano dallo spazio catodico in quantità maggiore degli NO'_2 , come si vede dal confronto dei rapporti $\text{N}:\text{NO}_2$ nelle soluzioni I+II,

III + IV e nella primitiva. Nelle soluzioni II e III questo rapporto s'è pure spostato nello stesso senso, ed i rapporti Pb:NO₂ e Pb:N hanno nella soluzione anodica un valore minore, nelle catodiche maggiore che nella primitiva, poichè dall'anodo emigra il piombo verso il catodo ed insieme con questo anche dello zinco, che entra dallo spazio I nel II. Nello stesso tempo migrano gli ioni NO₂' ed NO₃' dallo spazio III nel II ed in quantità maggiore del piombo che esce. Quindi anche restando neutra la soluzione II, vi si trova più NO₂' ed NO₃' che non corrisponda al sale neutro Pb^{..}, poichè il rimanente dei cationi è dato dallo zinco. Analogamente si può dire dello spazio III catodico dove sono immigrati dallo spazio IV degli anioni acetici, in quantità maggiore degli ioni acetici usciti, poichè nella soluzione III gli ioni acetici non contribuiscono che in piccola parte al trasporto della corrente positiva. La presenza di acetato di piombo nella soluzione di nitrato e nitrito, rende meno chiari i risultati delle esperienze, poichè non è esclusa la possibilità che si formino ioni complessi per azione dell'acetato sul nitrato e sul nitrito, e poichè anche l'acetato prende parte al trasporto della corrente. Perciò nella seguente esperienza si adoperò una soluzione ottenuta mescolando due soluzioni di Pb(NO₂)₂ e di Pb(NO₃)₂ puro in rapporti tali che la soluzione risultante fosse 0,1 tanto rispetto a $\frac{\text{Pb(NO}_2)_2}{2}$

che rispetto a $\frac{\text{Pb(NO}_3)_2}{2}$. Essa fu analizzata, e si trovò che conteneva 0,2232 gr. PbO in 10 cm³, 0,08989 NO₂' in 20 cm³ e 0,0568 gr. di azoto totale in 20 cm³. Nella soluzione si avevano quindi i rapporti Pb:NO₂' = 1:0,975; Pb:N = 1:2,02. Il nitrito aveva subito una leggera ossidazione, ma il rapporto N:NO₂' = 1:0,483 era sufficientemente vicino ad 1:0,5, come si richiederebbe per la formazione dell'iponitrito o di un anione complesso [NO₂.NO₃]'". La densità della soluzione era 1,0265 a 17°. Fu elettrolizzata nello stesso apparecchio usato precedentemente. Lo spazio I e IV contenevano al principio dell'elettrolisi 100 cm³ di una soluzione di acetato di zinco della stessa densità della soluzione di piombo. Di quest'ultima soluzione si introdussero 73 cm³ nello spazio II e cm³ 72 nello spazio III. Gli elettrodi erano di platino, e l'anodo era immerso nella soluzione I, il catodo nella IV. Dopo l'elettrolisi si fecero uscire i liquidi più completamente che fosse possibile, e si ottenne dallo spazio I cm³ 100, dal II 72, dal III 71,3 e dal IV 98 cm³. Da questi dati sembra anzi tutto che non abbia avuto luogo elettrostenolisi, poichè in questo caso avrebbe dovuto aumentare il volume della soluzione catodica. L'analisi delle singole soluzioni diede i seguenti risultati:

	gr. PbO	gr. NO ₂ '	gr. N	Pb: NO ₂ '	Pb: N	N: NO ₂ '
Nello spazio I anodico	0,0187	0,0373	0,0351	1:9,65	1:29,80	1:0,309
" " II "	1,4470	0,3120	0,2032	1:1,045	1:2,230	1:0,468
" " I + II "	1,4657	0,3493	0,2383	1:1,155	1:2,581	1:0,447
prima della elettrolisi . . .	1,6293	0,3281	0,2074	1:0,975	1:2,02	1:0,483
Differenza	- 0,1636	+ 0,0212	+ 0,0309			
Nello spazio III catodico	1,5060	0,3024	0,1775	1:0,972	1:1,871	1:0,519
" " IV "	0,2574	0,0015	0,001 ?	1:0,028	1:0,06 ?	—
" " III + IV "	1,7634	0,3039	0,1776	1:0,835	1:1,607	1:0,5197
prima della elettrolisi . . .	1,607	0,3236	0,2045	1:0,975	1:2,02	1:0,483
Differenza	+ 0,1564	- 0,0197	- 0,0269			

	gr. PbO	gr. NO ₂ '	gr. N totale
In tutta la soluzione { prima dell'esperienza	3,236	0,6517	0,4119
erano contenuti { dopo l'esperienza	3,229	0,6532	0,4120

Questi ultimi dati mostrano anzi tutto che i risultati delle esperienze sono attendibili. Il disaccordo osservato deriva oltre che dagli errori analitici, dalle piccole quantità di liquido rimaste aderenti alle pareti ed ai diaframmi. La più forte discordanza del piombo deve attribuire al fatto che una piccola parte di esso si sarà depositata al catodo insieme allo zinco. In fatti anche l'anodo era coperto d'un sottilissimo strato di PbO₂, ciò che dimostrava che il piombo c'era arrivato, almeno prevalentemente, per diffusione. L'esame degli altri dati conferma le deduzioni dell'altra esperienza. Risulta cioè che cationi complessi contenenti NO₂' non prendono parte al trasporto della corrente, e che quindi il nitrato e nitrito di piombo non formano un sale complesso (Pb NO₂) · NO₂' o [Pb(NO₂)₂ Pb] · (NO₂)₂ come si sarebbe potuto dubitare. In fatti nello spazio catodico IV non si trova che quel po' di NO₂' che può esservi passato per diffusione. Il rapporto N:NO₂' nelle diverse soluzioni, mostra che gli ioni NO₃' prendono parte molto più forte che gli ioni NO₂' al trasporto della corrente negativa, e che quindi queste due specie di ioni possono coesistere una in presenza dell'altra senza dare anioni complessi come [NO₃ · NO₂]' o dell'acido iponitrico (NO₃)' o [N₂O₅]' ecc. Non è escluso però che pochi anioni di questo genere stiano in equilibrio con una forte quantità di ioni liberi NO₂' e NO₃'.

Per quanto la quantità di piombo passata nello spazio anodico fosse relativamente piccola rispetto a quella degli anioni, non si può tuttavia escludere che, oltre la diffusione, abbiano contribuito anche anioni complessi contenenti piombo, a trasportare questo metallo dallo spazio II al I.

Per vedere se effettivamente il nitrato si combina al nitrito, sia pure in piccola proporzione, per dare anioni complessi, ciò che non si poteva escludere dalle precedenti esperienze, si ricorse ad un ingegnoso metodo usato con successo da Miolati (1) nello studio degli acidi complessi. Esso consiste nel determinare le variazioni della conducibilità elettrica specifica della soluzione di un sale, quando l'acqua di detta soluzione venga sostituita con quantità crescenti della soluzione, di determinata concentrazione, di un altro sale. Se i due sali si combinano per dare una combinazione complessa, la conducibilità specifica varierà secondo una certa funzione della quantità della soluzione aggiunta. Quando però si sarà aggiunto tanto del secondo sale, quanto corrisponde alla formazione del sale complesso, per ulteriore aggiunta del secondo sale la conducibilità aumenterà, ma secondo un'altra funzione, diversa dalla prima, poichè sarà diversa la natura e la quantità degli ioni formati per ogni volume della soluzione aggiunta. La curva che rappresenta la variazione della conducibilità, col variare della quantità del sale II aggiunto alla soluzione di una determinata quantità del sale I, presenterà quindi una variazione di direzione nel punto in cui nella soluzione si hanno quantità dei due sali che stanno tra loro nello stesso rapporto che nel sale complesso formato. Il flesso indica dunque, non solo la formazione del sale complesso, ma, essendo note le concentrazioni ed i volumi delle soluzioni adoperate, anche il rapporto in cui ha luogo la combinazione dei singoli sali. È evidente che questo metodo, che è sostanzialmente lo stesso, usato già da Kohlrausch, Whitney, Miolati ecc., come indicatore per determinare la basicità degli acidi, non darà risultati netti che quando non abbia luogo contemporaneamente più d'un processo di combinazione tra i componenti, e quando il composto formato non sia labile.

Nel nostro caso fu preparata una serie di soluzioni, ottenute mescolando 10 cm³ di una soluzione di $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_2)_2}{2}$ 0,113 n. con volumi crescenti da 0, 1, 2, 3, ecc. a 14 cm³ di una soluzione 0,150 n. di $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$, e diluendo tutti i diversi miscugli a 25 cm³. La conducibilità di queste soluzioni fu misurata circa 12 giorni dopo la preparazione, poichè altrimenti, come fu dimostrato dal Miolati, le determinazioni possono dare risultati erronei, in causa della lentezza con cui si formano certe combinazioni complesse. Nella tabella seguente sono riportati i risultati delle misure eseguite. Nella prima

(1) J. f. pr. Chem. N. F. 77, pag. 417 (1908).

serie sono riferiti i cm^3 della soluzione di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2/2}$ 0,15 n. contenuti in 25 cm^3 di ogni soluzione. E trovandosi costantemente in questo volume di soluzione 10 cm^3 di soluzione 0,113 n. di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_{2/2}$, così per ogni soluzione, contenente $n \text{ cm}^3$ di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ si calcola quante mol. x di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ si trovano per 1 mol. di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, secondo l'espressione $x = \frac{n \cdot 0,00015}{0,00113}$.

I valori di questo rapporto sono dati nella terza serie; x sono le conducibilità specifiche in Ohm. rec. intern. a 25° .

$\text{Cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 n	0	1	2	3	4	5	6	7
$x \cdot 10^3$	2,9061	3,3435	3,7716	4,1947	4,6577	5,0831	5,5129	5,9382
Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ per 1 mol. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$	0	0,1327	0,2555	0,3982	0,5309	0,6637	0,7964	0,9292
$\text{Cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 n	8	9	10	11	12	13	14	
$x \cdot 10^3$	6,484	6,846	7,240	7,650	8,066	8,497	8,902	
Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ per 1 mol. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$	1,0619	1,1947	1,3274	1,4602	1,5929	1,7256	1,8584	

La curva della fig. 2 ha per ascisse il numero dei cm^3 di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, per ordinate le conducibilità specifiche. La linea punteggiata incontra ad angolo retto l'asse delle ascisse nel punto in cui la composizione della soluzione corrisponde al rapporto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 = 1 : 1$. E la stessa linea incontra la curva quasi nello stesso punto in cui essa presenta una variazione nell'andamento. La curva però, nell'andamento generale, si scosta assai poco da una retta, quale dovrebbe essere se i due sali non agissero uno sull'altro. Quindi si può dedurre che per la maggior parte il nitrato ed il nitrito sono liberi nella soluzione, come viene confermato dalle precedenti esperienze. Di più la curva non ha l'andamento tipico del caso in cui si formi un solo composto complesso, poichè in tal caso essa sarebbe costituita da due tratti di retta che formano un angolo più o meno ottuso nel punto corrispondente alla composizione del sale complesso. Qui invece pare si abbiano due tratti di curva che si incontrano nel punto considerato, ciò che lascerebbe supporre che non fosse un singolo fenomeno che influenza la conducibilità, ma che avesse luogo una reazione più complicata. Ad ogni modo, coincidendo la variazione d'andamento della curva col rapporto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 = 1 : 1$, è probabile che, quantunque in piccola proporzione, si formi un sale complesso con tali proporzioni di componenti. Ed essendosi reso poco probabile con le precedenti esperienze che si formino cationi complessi, si dovrebbe dedurre che esiste un anione complesso contenente NO_2' ed NO_3' nel rapporto $1 : 1$, e quindi la possibilità che l'ione formato sia uno di quelli dell'acido iponitrico $(\text{NO}_3)''$, $(\text{NO}_4)'''$ o $(\text{N}_2\text{O}_5)''$ o $(\text{N}_4\text{O}_9)''$ o simili. Non si può

da un semplice indizio abbastanza vago venire a deduzioni concrete, ma ritengo che valga la spesa di cercare con ulteriori studi la conferma della possibilità ora intravvista. Se in fatti si potesse con certezza dimostrare la esistenza di un anione risultante dalla combinazione degli ioni NO_2^- ed NO_3^-

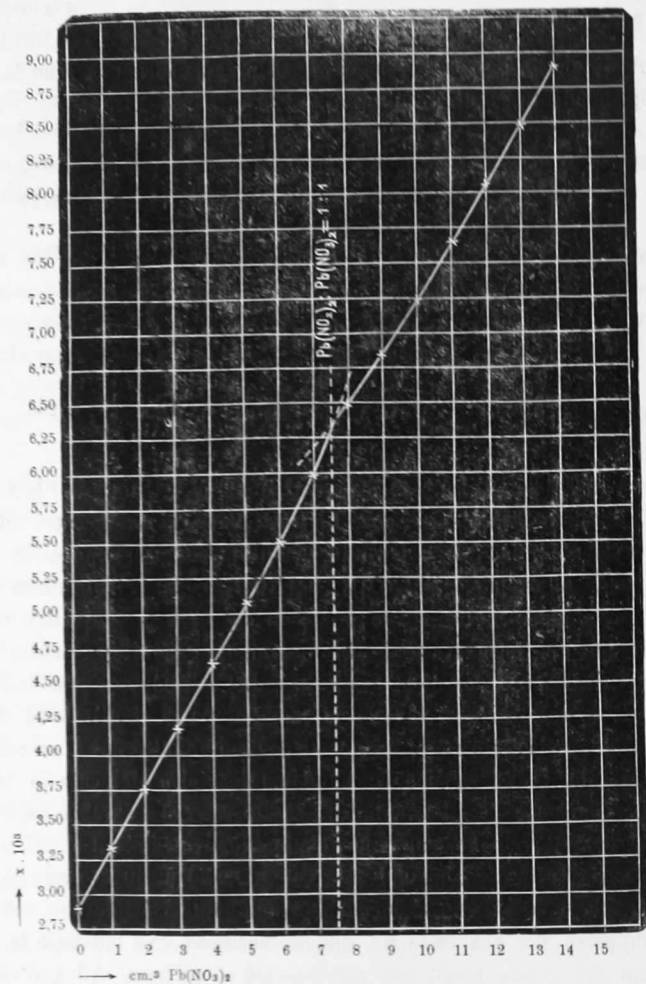


FIG. 2.

nel rapporto 1 : 1, si presenterebbe un altro problema molto interessante, e non ancora risolto, se cioè sia possibile che nello stesso ione possa coesistere l'azoto tri- e pentavalente, come per es. $(\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3)''$, o se questo non si debba trasformare tosto nel suo isomero $(\text{N}_2\text{O}_5)''$ dell'azoto tetravalente od in un altro ione dell'acido iponitrico. E perciò ho appunto intenzione di prose-

guire queste ricerche. Ora, prima di finire, ricorderò che ho anche tentato di ottenere allo stato solido il nitrato-nitrito neutro da soluzioni contenenti $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nel rapporto molecolare.

Le soluzioni furono ottenute facendo agire i vapori nitrosi (sviluppati da HNO_3 d. 1,3 con As_2O_3), che secondo Lunge devono contenere NO ed N_2O_3 , ossia poco NO_2 con un eccesso di NO, sull'idrato di piombo in sospensione nell'acqua raffreddata con ghiaccio. In questa reazione, già sperimentata da Fritzsche (¹), l'idrato di piombo si scioglie facilmente, dando una soluzione gialla, che si scompone facilmente sviluppando NO. Per limitare la scomposizione, si arrestò l'azione dei vapori nitrosi quando ancora si aveva un residuo di ossido di piombo indisciolto. In una di tali soluzioni si trovò che $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:1,1135$ e $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,972$; in un'altra $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:1,194$ e $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,992$. Per evaporazione sull'acido solforico a $-10^\circ + 6^\circ$ si separarono grossi cristalli di colore giallo-ambra, trasparenti, apparentemente ottaedrici. Contenevano 68,06 % PbO e 1,81 % NO_2 , ossia $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,1285$.

Da un'altra soluzione evaporata allo stesso modo, ma a $15^\circ-20^\circ$, si separarono diverse frazioni di cristalli simili ai precedenti; la seconda frazione conteneva 69,67 % PbO e 4,90 % NO_2 $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,341$.

Anche l'analisi di altri cristalli ottenuti da una soluzione contenente un eccesso di $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ non diede migliori risultati. Non si ottenne cioè alcun composto definito, ma dei miscugli di nitrato e nitrito neutro in proporzioni diverse, e con meno nitrito di quanto corrisponderebbe al composto $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ cercato. Da queste esperienze sembra quindi che anche il composto, al quale secondo Gomès e Gerhardt (²) spetterebbe la formola $3\text{Pb N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb N}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, non sia che un miscuglio, come già aveva ammesso Peligot.

Resterebbe ora a spiegare come, contrariamente al comportamento dei sali neutri, si formino così facilmente i nitrati-nitriti basici in presenza di un eccesso di ossido di piombo. Si potrebbe pensare che solo in presenza di ioni OH' sia stabile l'anione dell'acido iponitrico, per es. NO'_3 o $\text{N}_2\text{O}'_6$, il quale anche per effetto di una piccola concentrazione di ioni H' si scomporrebbe nel senso $2\text{NO}'_3 + 2\text{H}' \rightarrow \text{NO}'_2 + \text{NO}'_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ma per verificare questa supposizione si richiedono altre esperienze, che intendo appunto di eseguire.

(¹) J. pr. Chem., 19, 179.

(²) C. R. 34, 187. J. B. 1852, pag. 396.