

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

**Chimica.** — *Sul peso di combinazione del piombo di una cotunnite vesuviana.* Nota del Socio ARNALDO PIUTTI e del dott. DUILIO MIGLIACCI.

I minerali di piombo, sino ad oggi accertati nel Vesuvio, cioè la *pseudocotunnite*, l'*anglesite*, la *linarite*, la *galena*, possono considerarsi come provenienti dalla cotunnite ( $PbCl_2$ ), osservata in tutte le eruzioni del secolo scorso, al principio del quale (1825) venne scoperta da Monticelli e Covelli (<sup>1</sup>), che le dettero il nome di *cotunnite*, in onore del « Nestore dei medici napoletani » Domenico Cotugno.

Si deve a F. Zambonini (<sup>2</sup>) il riconoscimento della sua forte radioattività, circa la metà dell'ossido di uranio ( $UO_2$ ) ed a P. Rossi (<sup>3</sup>) l'accertamento che è dovuto al radio D, E ed F. Posteriormente, in relazione con queste trasformazioni, uno di noi ha ricercato con esito negativo l'elio, tanto nella cotunnite, quanto nella galena (<sup>4</sup>). E, poichè in tale occasione il professore C. Chistoni fornì cortesemente una notevole quantità di cotunnite, dell'eruzione 1906, con questa abbiamo potuto determinare il peso di combinazione del piombo in essa contenuto.

#### PREPARAZIONE DEL CLORURO DI PIOMBO DALLA COTUNNITE.

Gr. 300 di cotunnite grezza, distaccata meccanicamente dai blocchi di lava su cui era deposta, venne finemente polverata in mortaio di agata, poi trattata con acqua bollente e la soluzione filtrata a caldo su filtro a pieghe. Il cloruro di piombo radioattivo, deponendosi per raffreddamento della soluzione, venne ripetutamente cristallizzato dall'acqua bidistillata e la sua radioattività determinata con un elettroscopio Wilson, prendendo come materiale di confronto una mescolanza di ossido nero di uranio ( $UO_2$ ) e di biossido di manganese. Tanto il cloruro, quanto il campione di ossido di uranio furono adoperati in polvere finissima, ben secca e distesa su dischi della stessa superficie in sottilissimo strato, impiegando come liquido di deposizione il tetracloruro di carbonio. Ponendo eguale ad uno la radioattività dell'ossido di uranio, quella della cotunnite da noi esaminata risultò essere circa la decima parte.

(<sup>1</sup>) T. Monticelli e N. Novelli, *Prodromo della mineral. Vesuviana*, 17, 1825.

(<sup>2</sup>) F. Zambonini, *Rend. Acc. Lincei*, (5<sup>a</sup>), 16 (1907), 1<sup>o</sup> Sem., 975.

(<sup>3</sup>) P. Rossi *Rend. Acc. Lincei* (5<sup>a</sup>), 16 (1907), 2<sup>o</sup> Sem., 630.

(<sup>4</sup>) A. Piutti, *Rend. Acc. Sc. Fis. e Nat. di Napoli* (3<sup>a</sup>), 16 (1910), 30.

È noto che il peso di combinazione del piombo di origine radioattiva è stato trovato diverso (1) da quello del piombo ordinario. Ed è stato dimostrato che mentre il piombo, proveniente da minerali di uranio, privi di torio, ha un peso di combinazione più basso di quello del piombo comune, quello dei minerali di torio (contenenti sempre però un po' di uranio) (2) presenta un peso di combinazione più alto.

Poichè la cotunnite deve la sua radioattività al radiopiombo (RaD) ed ai suoi prodotti di trasformazione (RaE e RaF), il prodotto finale di disintegrazione, cioè l'uranio-piombo (RaG) col peso atomico calcolato 205.94 doveva far sì che il peso di combinazione del piombo, ricavato dalla cotunnite, risultasse inferiore a quello del piombo comune (3).

PURIFICAZIONE DEL CLORURO DI PIOMBO DELLA COTUNNITE  
E SUA FENILAZIONE.

La purificazione (4) del cloruro di piombo radioattivo, ottenuto dalla cotunnite grezza, venne effettuata nel seguente modo. Il cloruro di piombo fu precipitato con idrogeno solforato il solfuro di piombo ottenuto, dopo abbondante lavaggio con acqua e trattamento con solfuro ammonico, fu disciolto in acido nitrico ed il nitrato di piombo venne a sua volta trasformato in solfato. Questo, dopo trattamento con acetato ammonico, fu sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato ed il solfuro venne nuovamente disciolto in acido nitrico ed il nitrato di piombo, per trattamento con acido cloridrico, ridette il cloruro di piombo radioattivo puro. Questo cloruro, a porzioni di gr. 12 per volta, venne sottoposto alla fenilazione col metodo di P. Pfeifer e P. Truskier, modificato da K. A. Hoffmann e V. Wolf (5); così fu trasformato in piombo-tetrafenile,  $Pb(C_6H_5)_4$ . Il prodotto finale della reazione di Grignard fu trattato con vapor d'acqua, per allontanare il bromobenzolo in eccesso, i fenoli formati e parte del difenile (6); poi fu cri-

(1) Cfr. *Trans. Chem. Soc.* 105 (1904), 1042; *Journ. Amer.* 38 (1916), 2618 e 42 (1920), 928; *Zeitschr. f. Elektrochem.*, 24 (1918), 163; *B.*, 56 (1923), 1937.

(2) Mentre è stato possibile trovare minerali di uranio privi di torio, non si conoscono finora minerali di torio privi di uranio.

(3) Trascurando l'eventuale presenza dell'attinio-piombo (AcD). Però il suo peso atomico, non ancora determinato direttamente, sia che in cifra tonda ammonti a 206 ovvero a 207, potrà influenzare molto poco il peso atomico dell'uranio-piombo, essendo la serie dell'attinio una diramazione della serie principale dell'uranio nel rapporto 3:97. Cfr. K. Fajans, *Radioaktivität*, IV Auflage, 50 e segg.

(4) I reattivi furono sempre controllati. I solventi erano distillati al momento dell'uso; l'acqua era distillata tre volte; per evaporazione sopra vetri di orologio ben tersi essi non lasciavano residuo.

(5) Cfr. *B.* 37 (1904), I, 1125 e 40 (1907), 2, 2435.

(6) Il rimanente difenile venne allontanato per trattamento con ligroina.

stalizzato alternativamente e più volte dal benzolo e dal cloroformio, trattato a caldo con alcool assoluto in un Soxhlet; infine cristallizzato dal benzolo. Nelle due ultime cristallizzazioni successive dal benzolo avemmo per punto di fusione il valore 223°,6 (1).

Le determinazioni di C e di H del piombo-tetrafenile hanno dato i seguenti risultati, impiegando nel calcolo 207,20 come valore del peso atomico del piombo.

	Trovato			Calcolato per C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Pb
Carbonio . .	I <sup>a</sup> Det. 55,67	II <sup>a</sup> Det. 55,83	Media 55,75	55,88
Idrogeno . .	" 3,99	" 4,13	" 4,06	3,91

L'esame della radioattività del piombo-tetrafenile e del piombo che non era passato in combinazione col fenile, confermò le conclusioni di Hoffmann e Wölf (2); cioè che il piombo-tetrafenile era quasi inattivo, mentre i residui della fenilazione erano molto più radioattivi (circa il doppio dopo un mese) del materiale impiegato nella fenilazione, a causa dell'accumulamento in essi del RaD.

Eguale fu preparato piombo-tetrafenile dal piombo comune seguendo lo stesso metodo; ed anche per esso, dopo ripetute cristallizzazioni, fu trovato il punto di fusione 223°,6.

#### DETERMINAZIONE DEL PESO DI COMBINAZIONE DEL PIOMBO DELLA COTUNNITE.

In un primo tempo pensammo di determinare il peso di combinazione del piombo, trasformando il composto organometallico in cloruro di piombo e poi servendoci del rapporto  $PbCl_2 : 2Ag$ .

Però, avendo potuto in precedenti ricerche riconoscere che il piombo-tetrafenile non dà direttamente coi vapori di bromo derivati bromurati, ma si decompone *quantitativamente* in  $PbBr_2$  e  $C_6H_5Br$ , pensammo di utilizzare questa reazione per determinare il peso di combinazione del piombo vesuviano; tanto più che essa non richiedeva alcuna speciale manipolazione, ma soltanto richiedeva di determinare differenze di pesi adoperando sempre lo stesso recipiente.

Per controllare il metodo venne prima eseguita la determinazione del peso di combinazione del piombo comune, poi nello stesso modo quella del piombo radioattivo. A tale scopo fu usato sempre piombo-tetrafenile recentemente cristallizzato e seccato per più ore nel vuoto su anidride fosforica.

Il piombo-tetrafenile pesato in un crogiuolo di porcellana, che era stato sottoposto antecedentemente all'azione del bromo per qualche giorno, venne

(1) Cfr. B. 37 (1904), I, 1126 e 40 (1907), 2, 2435; B. 11 (1912), 321.

(2) Vedi pagina precedente alla nota (4).

messo nel fondo di una campana di vetro e al di sopra, sostenuto da un triangolo di vetro, venne collocata una capsulina contenente un eccesso di bromo (1).

Dopo due-tre giorni il crogiuolo contenente bromuro di piombo, bromobenzolo e parte del bromo in eccesso, fu trasportato in un essicatore in presenza di idrato potassico in pezzi, di paraffina e di acido solforico conc.; da prima senza effettuare il vuoto, poi praticando il vuoto man mano più spinto. Dopo circa una settimana il bromuro di piombo era divenuto quasi completamente secco. Allora il crogiuolo venne posto in una stufa e scaldato lentamente fino a 100° nell'intervallo di due o tre ore, poi la temperatura venne lentamente innalzata e mantenuta a circa 260° per la durata di parecchie ore. Rimesso nel vuoto su anidride fosforica, il bromuro di piombo fu pesato a peso costante.

In tutte queste operazioni si cercò d'impedire qualsiasi azione della luce sul bromuro di piombo, operando sempre al buio o alla luce rossa.

Le pesate furono tutte riferite al vuoto ed i loro valori vennero calcolati secondo il rapporto  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 : \text{PbBr}_2$ , prendendo per pesi atomici del carbonio, dell'idrogeno e del bromo quelli adottati dalla Convenzione Internazionale e cioè: C = 12,00; H = 1,008; Br = 79,92.

Nei due seguenti specchietti riportiamo i risultati di quattro analisi del piombo comune e di cinque analisi del piombo ricavato dalla cotunnite.

I. PESO DI COMBINAZIONE DEL PIOMBO COMUNE.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{PbBr}_2$	Peso di combinazione
gr. 1,79883	gr. 1,28109	207,170
" 2,20069	" 1,56732	207,188
" 2,75962	" 1,96543	207,216
" 1,77401	" 1,26346	207,197
	Media . . .	207,192

II. PESO DI COMBINAZIONE DEL PIOMBO RICAVATO DALLA COTUNNITE.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{PbBr}_2$	Peso di combinazione
gr. 1,73653	gr. 1,23659	207,025
" 1,46902	" 1,04612	207,052
" 1,62358	" 1,15621	207,079
" 1,33592	" 0,95132	207,034
" 1,43971	" 1,02531	207,061
	Media . . .	207,050

(1) Il bromo fu preparato scomponendo col metodo St. Stempwsky (A. 192, 240) bromoetilene purissimo e distillato al momento dell'uso; il bromuro alcalino ottenuto venne ripetutamente cristallizzato, poi scomposto, purificato e disidratato secondo Vanino (Handb. d. Präpar. Chem., I, 49).

CONCLUSIONE.

Dai risultati ottenuti ci sembra di poter asserire che il piombo-tetrafenile può essere perfettamente purificato con cristallizzazioni alternate dal benzolo e dal cloroformio e con trattamento con alcool assoluto, partendo da un cloruro di piombo sufficientemente puro.

Senza aggiunte dirette di reagenti esso può trasformarsi quantitativamente in bromuro di piombo, bastando a tale scopo i vapori di bromo.

Il bromuro di piombo ottenuto, dopo essiccamento in presenza di idrato potassico ed acido solforico conc. nel vuoto e riscaldamento fino a 260°, sembra corrispondere perfettamente alla formula  $PbBr_2$ .

Seguendo questo metodo è stato trovato che il peso di combinazione del piombo comune è 207,192 e quello del piombo della cotunnite vesuviana esaminata è 207,050. Invece, secondo determinazioni recentissime <sup>(1)</sup>, il peso di combinazione del piombo comune, di origine geografica e mineralogica diversa, è stato fissato a 207,20 <sup>(2)</sup>. Ad ogni modo crediamo che, senza ricorrere a metodi lunghissimi, laboriosissimi e che richiedono apparecchi speciali, possono essere impiegati metodi di determinazione simili a quello da noi adoperato <sup>(3)</sup>. E cioè: purificazione del metallo attraverso un composto organico perfettamente purificabile, scomposizione di esso in altro composto ben definito, senza manipolazioni complicate, senza aggiunte di reagenti ed impiegando sempre lo stesso recipiente per le pesate della sostanza di partenza e di arrivo.

Dal fatto che il peso di combinazione del piombo della cotunnite vesuviana è 207,050 e che il Rossi (loc. cit.) ha dimostrata la presenza dei metaboliti del Radio, si deduce che esso è un miscuglio di piombo comune e di uraniopiombo, il quale dovrebbe essere presente nella proporzione del 12 % circa.

<sup>(1)</sup> Cfr. Journ. Am. Chem. Soc., 37 (1915), 1020.

<sup>(2)</sup> Non sappiamo a quale causa attribuire lo scarto, relativamente piccolo, che presenta la media delle nostre determinazioni del peso di combinazione del piombo comune.

<sup>(3)</sup> Seguendo idee analoghe anche Classen e Ney [B. 53 (1920), 2, 2267] hanno determinato il peso atomico del bismuto, servendosi del rapporto  $2Bi(C_6H_5)_3:Bi_2O_3$ , con risultato concordante a quello di Hönigschmid e Birchenbach, che hanno usato i rapporti  $BiCl_3:3AgCl$  e  $BiCl_3:3Ag$  [Sitzungsber. Bayer Akad. d. Wiss. (1920), 86, 6-3].