

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCC.  
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

che dalla (2), dalla seguente:

$$\bar{r}^2 = [x(t - A\bar{r}) - \varphi]^2 + [y(t - A\bar{r}) - \psi]^2 + [z(t - A\bar{r}) - \chi]^2,$$

e procedendo come sopra, si ottiene invece della (14), la seguente:

$$(14_1) \quad X_1 = \Phi \frac{\varphi - x}{r} + \frac{1}{2} m m_1 A^2 [v^2 - v_1^2 - 3 v^2 \sin^2(r, v) - \\ - 6 v v_1 \cos(r, v) \cos(r, v_1) + 4 v v_1 \cos(v, v_1) - r a_1 \cos(r, a_1) + \\ + 2 r a \cos(r, a)] \frac{\varphi - x}{r} - \frac{1}{2} \frac{m m_1}{r} A^2 x''$$

la direzione positiva di  $r$  essendo sempre quella che va da  $m$  ad  $m_1$ ; formole analoghe si hanno per  $Y_1, Z_1$ .

Le (14), (14<sub>1</sub>) e analoghe sono le formole cercate. Come si vede, in esse non figurano che elementi dipendenti dalle velocità ed accelerazioni delle due cariche all'istante  $t$ . Risulta ancora da queste formole che il vettore  $(X_1, Y_1, Z_1)$  non è, in generale, eguale e contrario al vettore  $(X, Y, Z)$ , cioè che la reazione non è, in generale, eguale e contraria all'azione.

*Chimica. — Sulla riduzione elettrolitica delle soluzioni acide di anidride molibdica e su alcuni composti del triocloruro di molibdeno* (1). Nota I di A. CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

Nelle ricerche, di cui sono qui riferiti alcuni risultati, si studiarono i prodotti della riduzione elettrolitica di soluzioni acide di anidride molibdica.

Le analogie esistenti tra il cromo ed il molibdeno ed i vantaggi che la corrente elettrica presenta sugli altri mezzi di riduzione, lasciavano sperare di poter arrivare a composti corrispondenti ai gradi inferiori di ossidazione del molibdeno, ancora poco o punto noti.

Limitati sono pure i dati che noi abbiamo intorno all'azione della corrente elettrica sulle soluzioni di molibdeno.

Molti anni fa Smith ha ottenuto per elettrolisi dei molibdati un precipitato bruno, che aderiva bene al catodo di platino e che fu da lui ritenuto sesquiossido idrato di molibdeno. In base a questo fatto egli propose anzi un metodo elettrolitico per la determinazione quantitativa del molibdeno.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di elettrochimica del R. Museo industriale italiano in Torino.

Questo processo analitico è stato di recente modificato da Lily-Gavit Kollok S. e Edgar F. Smith (1) i quali con correnti debolissime di 0,0005 A. per cm.<sup>2</sup> ottengono da soluzioni debolissimamente acide dei molibdati un deposito al catodo di sesquiossido idrato di molibdeno.

Péchar (2) osservò peraltro, che dalle soluzioni ammoniacali dei molibdati non si ottiene per elettrolisi il sesquiossido, come dice Smith, ma l'idrato del biossido  $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mentre dalle soluzioni acide per acido ossalico o cloridrico si forma il biossido  $\text{MoO}_2$ .

Inoltre Marchetti (3) elettrolizzando una soluzione cloridrica di  $\text{MoO}_3$  ottenne al catodo di platino un precipitato azzurro, da lui identificato per l'idrato  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Dalla stessa soluzione di anidride molibdica in acido cloridrico elettrolizzata con una densità catodica di 5 Amp. per cm.<sup>2</sup> e con catodo di mercurio, il Féré (4) riferisce d'aver preparato l'amalgama di molibdeno.

Muthmann e Nagel (5) osservarono inoltre che per elettrolisi della soluzione alcoolica di  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4 \cdot \text{Cl}_2$  e  $\text{Mo}_3\text{Br}_4 \cdot \text{Br}_2$  si formano al catodo gli idrossidi corrispondenti  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  e  $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2$ .

Era però prevedibile che in condizioni opportune si potesse condurre la riduzione dell'acido molibdico, in modo tale da ottenere in soluzione composti di una forma di ossidazione inferiore al biossido od all'ossido azzurro, senza arrivare alla separazione del metallo.

Da alcune esperienze preliminari è risultato, come era naturale, che, a parità delle altre condizioni con un catodo di mercurio si può raggiungere una riduzione più energica che con un catodo di platino o di carbone. In fatti, come è noto, il potenziale che si stabilisce a contatto di un catodo di mercurio è più positivo che non a contatto del platino e del carbone, e quindi la riduzione risulta più energica.

### Parte sperimentale.

Le riduzioni si effettuavano in un barattolo cilindrico a pareti robuste alto 12 cm. e del diametro di 8 cm. Un tappo ne chiudeva ermeticamente l'apertura superiore e portava nel mezzo una cellula porosa di 3,5 cm. di diametro che costituiva lo spazio anodico. Passavano inoltre attraverso il tappo due tubi di vetro destinati a portare i reofori che conducevano la corrente nega-

(1) Journ. Am. Chem. Soc. 23, pag. 669-671.

(2) Comptes rendus, 118, pag. 804.

(3) Zeit. f. anorg. Ch. 19, pag. 391.

(4) Comptes rendus, 122, pag. 733.

(5) Berichte, 21, pag. 2009 (1898).

tiva allo strato di mercurio che copriva il fondo del barattolo; due altri tubi aperti di vetro, di cui uno arrivava fin sopra il mercurio, permettevano di agitare la soluzione catodica con una corrente continua di anidride carbonica, la quale evitava inoltre che l'ossigeno atmosferico agisse sui prodotti della riduzione.

Due piccoli anodi di platino conducevano la corrente positiva nel liquido anodico della cellula porosa.

La soluzione catodica, che servì per le ricerche descritte in questa Nota, veniva preparata sciogliendo a bagno-maria 20 gr. di anidride molibdica in 150 cm.<sup>3</sup> di acido cloridrico concentrato di densità 1,142 e portando poi con acqua a 200 cm.<sup>3</sup> Acido cloridrico al 15 % costituiva la soluzione anodica. La densità di corrente al catodo variava da 1 a 2 Amp. per dm.<sup>2</sup>

Si operava alla temperatura ambiente.

Sul principio della elettrolisi il liquido si colora in azzurro, poi in giallo e passa rapidamente al bruno scuro, quindi la tinta diviene a poco a poco rosso scuro intenso e prolungando l'elettrolisi per molte ore il liquido assume una colorazione verde bottiglia che resta tale anche facendo passare la corrente per tre giorni di seguito.

Sembra quindi che la tinta verde corrisponda al grado inferiore di ossidazione che si può raggiungere in queste condizioni. La soluzione verde però è poco stabile ed anche in recipiente chiuso diventa abbastanza presto rossa. Lo stesso cambiamento di colorazione si manifesta più rapidamente scaldando il liquido ed anche facendovi passare una corrente di acido cloridrico secco fuori del contatto dell'aria.

Per avere un'idea del grado d'ossidazione cui si arriva con la riduzione elettrolitica, si titolavano con permanganato potassico  $\frac{1}{10}$  n. dei volumi noti di soluzione, tenuto conto della modificazione di Zimmermann per la titolazione dei sali ferrosi in presenza di cloruri.

La soluzione elettrolizzata conteneva gr. 0,06167 di Mo per ogni cm.<sup>3</sup>, dopo 56 ore di elettrolisi la soluzione richiedeva per l'ossidazione del molibdeno alla forma esavalente 19,62 cm.<sup>3</sup> di soluzione  $\frac{1}{10}$  n. di  $\text{KMnO}_4$  per ogni cm.<sup>3</sup>, dopo 72 ore 19,90 e dopo 86 ore 20,14 cm.<sup>3</sup> della stessa soluzione.

Da questi dati si deduce facilmente che per ossidare alla forma  $\text{MoO}_3$  un atomo di molibdeno si richiedevano rispettivamente 3,05-3,10 e 3,13 equivalenti di ossigeno, ossia che il molibdeno nella soluzione verde è trivalente e che nelle condizioni qui scelte la riduzione non supera sensibilmente questo limite.

La stessa soluzione fatta diventar rossa con una corrente di acido cloridrico gassoso fu titolata con permanganato, e si trovò che 1 cm.<sup>3</sup> di essa corrispondeva a 19,05 cm.<sup>3</sup> di permanganato  $\frac{1}{10}$  n., e che quindi per l'ossidazione di 1 atomo di molibdeno sono necessari 2,95 equivalenti di ossigeno.

Questo sembra sufficiente per dedurre che le due soluzioni verde e rossa contengono il molibdeno nella stessa forma di ossidazione, ma in due stati diversi paragonabili forse a quelli del cromo nelle soluzioni verde e violetta del tricloruro (1).

La soluzione rossa evaporata a bagno maria lascia un residuo bruno amorfo solubile in acqua ed in alcool, dando una soluzione rossa, che ha le stesse proprietà della primitiva. Lasciata invece evaporare sull'acido solforico, questa soluzione dà un residuo bruno a struttura cristallina e deliquescente, che non fu ancora studiato.

La soluzione manifesta proprietà riducenti, dando cloruro mercurioso dai sali mercurici, precipitando il cloruro ramoso dalle soluzioni ramiche mentre essa diventa azzurra; in questo caso a caldo si forma un precipitato bruno.

L'acido nitrico e l'acqua ossigenata l'ossidano facilmente.

La reazione che si è studiata più dappresso allo scopo di caratterizzare il composto disciolto, è la formazione di sali doppi cristallizzati, che si ottengono evaporando la soluzione rossa coi cloruri di potassio, rubidio, cesio ed ammonio o facendo passare una corrente di HCl gassoso nella soluzione molibdica ridotta, addizionata dei suddetti cloruri e convenientemente concentrata.

L'analisi ha dimostrato che questi sali sono perfettamente analoghi a quelli del  $\text{CrCl}_3$  coi cloruri alcalini. Si sono potuti identificare i sali  $\text{K}_3 \text{Mo Cl}_6$  —  $\text{Rb}_2 \text{Mo Cl}_5 \text{H}_2\text{O}$  —  $\text{Cs}_2 \text{Mo Cl}_5 \text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{NH}_4)_2 \text{Mo Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La somiglianza delle proprietà delle soluzioni di questi sali con quelle della soluzione rossa ottenuta per riduzione di quella di  $\text{MoO}_3$  in acido cloridrico, sembrano dunque dimostrare, d'accordo con la titolazione con permanganato, che questa soluzione non è altro che la soluzione cloridrica del tricloruro di molibdeno, già ottenuto per via secca da Berzelius e quindi studiato dal Blomstrand, che ne determinò la formula.

La sostanza rosso-scura amorfa che si ottiene per azione dell'idrogeno a  $250^\circ$  sul pentacloruro di molibdeno non è solubile né nell'acqua, né negli acidi. Sarà interessante vedere se dalla soluzione preparata elettroliticamente si potranno ottenere gli idrati corrispondenti a quelli del cloruro cromatico.

#### Metodi analitici

Per dosare il cloro in questi sali doppi si ossidava anzitutto il molibdeno per azione di acqua ossigenata al 2-3 % sulla soluzione del sale da analizzare, resa precedentemente ammoniacale. A questo modo si possono

(1) Da esperienze eseguite con una soluzione al 10 % di molibdato ammonico in acido solforico al 30 % risultò che la riduzione elettrolitica, fatta nelle medesime condizioni, procede in modo del tutto analogo a quella della soluzione cloridrica. Si ottiene qui pure come prodotto finale una soluzione verde, nella quale il molibdeno è della forma trivalente.

evitare le perdite di cloro che si verificano facilmente quando si fa l'ossidazione in soluzione neutra od acida. Era poi, come è noto, necessario eliminare il molibdeno per evitare che col cloruro precipiti pure il molibdato di argento.

A questo scopo si separava il solfuro di molibdeno acidificando con  $H_2SO_4$  diluito la soluzione ammoniacale trattata a caldo con solfuro d'ammonio giallo. Il precipitato raccolto, lavato e calcinato veniva pesato allo stato di  $MoO_3$ .

Dalla soluzione filtrata si eliminava l'idrogeno solforato con una corrente di anidride carbonica, e le ultime tracce facendo bollire a ricadere il liquido addizionato di un po' d'acido nitrico, secondo il metodo già indicato da Liechti e Kempe (1).

Il cloruro d'argento precipitato dalla soluzione così preparata era perfettamente bianco.

Anche per la determinazione degli alcali si precipitava il molibdeno allo stato di solfuro dalla soluzione precedentemente ossidata con  $HNO_3$  o  $H_2O_2$ .

In questo caso si dimostrò peraltro più conveniente precipitare il molibdeno per azione dell'idrogeno solforato sulla soluzione ossidata e contenente 3-4 % di acido cloridrico libero. La precipitazione è completa ed il solfuro si deposita bene se si fa passare una corrente lenta di  $H_2S$  nel liquido scaldato a 50-60°.

La precipitazione del solfuro dalla soluzione acida ha il vantaggio di eliminare l'inconveniente di dover scacciare una fortissima quantità di sali d'ammonio, che si ottengono sempre quando si precipita il solfuro dalla soluzione alcalina, stante il forte eccesso di solfuro d'ammonio necessario perchè la precipitazione sia completa.

Il residuo ottenuto per evaporazione della soluzione acida, da cui era stato separato il solfuro, veniva trattato con qualche goccia di solfuro d'ammonio e di HCl per precipitare le tracce di molibdeno eventualmente presenti, la soluzione filtrata veniva nuovamente tirata a secco e nel residuo leggermente calcinato, per eliminare i sali ammoniacali, e ridisciolto in acqua, si dosavano gli alcali coi soliti metodi. Per la determinazione degli alcali si era anche tentato di eliminare dalla soluzione il molibdeno col metodo elettrolitico proposto da Lily-Gavit Kollok e Edgar Smith (2) ma essendosi così in 10 operazioni ottenute percentuali di molibdeno superiori del 0,5 % circa al valore reale, c'era a temere che col molibdeno fossero pure precipitati degli alcali.

L'ammoniaca fu dosata come al solito dopo averla spostata con Na OH dalla soluzione della sostanza.

In un'altra Nota verranno descritti i sali doppi ottenuti.

(1) Ann. der Chemie, 169, pag. 346.

(2) Loco citato.