

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

Perciò, se un problema dinamico di cui le  $x_1 = \text{cost}$  sono le superficie equipotenziati e  $x_1, x_2, x_3$  sono le coordinate libere ammette un gruppo  $G$  che trasforma in sé i fasci di traiettorie,  $G$  è di uno dei tipi (I) . . . . . (X) o di uno dei tipi di Staekel (se è a uno o a due parametri) oppure il problema si riduce al caso ovvio del moto dei gravi.

I problemi corrispondenti si ottengono senz'altro integrando le equazioni, che abbiamo chiamato di Killing generalizzate; noi, al solo scopo di non allungar troppo le presenti pagine, non daremo le formule corrispondenti.

I medesimi metodi risolvono con sufficiente rapidità la nostra questione anche per i problemi dinamici a 4 coordinate libere, come il lettore può facilmente riconoscere.

**Matematica.** — *Sulle serie di funzioni analitiche.* Nota di CARLO SEVERINI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sulla riduzione elettrolitica delle soluzioni acide di anidride molibdica e su alcuni composti del tricloruro di molibdeno* (1). Nota II (2) di A. CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sale di potassio  $K_3MoCl_6$ .

Questo sale si preparò da prima concentrando la soluzione di tricloruro di molibdeno a bagno-maria finchè avesse raggiunto la concentrazione di circa 30 % di  $MoCl_3$ ; a 35 cmc. di questa soluzione si aggiunsero 100 cm.<sup>3</sup> di una soluzione al 9 % di KCl e si concentrò ancora a bagno-maria fino ad incipiente cristallizzazione. Lasciando evaporare a freddo sull'acido solforico questo liquido, non si depositavano che cristalli di cloruro potassico, mentre saturando la soluzione con acido cloridrico gassoso e secco si ottiene un abbondante precipitato costituito di piccole squamette rosa.

Dalla soluzione cloridrica di questi cristallini precipitò, per saturazione con acido cloridrico gassoso, una polvere cristallina pure rosa, che filtrata alla pompa e lavata con acido cloridrico concentrato ed alcool fu seccata su calce. L'analisi dimostrò che questo sale conteneva solo molibdeno, cloro e potassio ed in proporzioni tali che per un atomo di molibdeno erano presenti 6,28 atomi di cloro e 3,24 di potassio.

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

(2) V. pag. 22.

Si trattava dunque probabilmente del sale  $K_2MoCl_6$  impuro di  $KCl$ . Questo sale unito ad altre porzioni ottenute in modo simile, fu nuovamente disciolto in acido cloridrico al 6% in modo da averne una soluzione al 50%.

Da metà di questa soluzione si ottenne per azione dell'acido cloridrico gassoso un abbondante precipitato, che separato dal liquido e lavato con poco acido cloridrico diluito e con una soluzione diluita di acido cloridrico in alcool al 60% circa, e finalmente con alcool assoluto ed asciugato tra carta, aveva aspetto omogeneo ed era formato di cristallini rosa vivo un po' viola. I dati delle analisi più sotto riportate si riferiscono a questo composto.

L'altra metà della soluzione al 50% fu lasciata svaporare sull'acido solforico nella speranza di ottenere dei cristalli più grandi del sale, ma anche questa volta non si separò che del cloruro di potassio misto a pochi cristallini rossi.

Per evaporazione a bagno-maria si separa pure il sale doppio, ma non in forma così omogenea come per saturazione con acido cloridrico gassoso.

L'analisi del sale sopra descritto ha dato i seguenti risultati:

- 1) gr. 0,4053 di sostanza hanno dato gr. 0,1387 di  $MoO_3$  e gr. 0,8108 di  $AgCl$ .
- 2) gr. 0,5224 di sostanza hanno dato gr. 0,1776 di  $MoO_3$  e gr. 0,8913 di  $K_2PtCl_6$ .

Ossia in 100 parti:

	Mo	Cl	K
Trovato	{ 1) 22,81	49,46	—
	{ 2) 22,66	—	27,47
Calcolato per $MoCl_6K_2$	{ 22,53	49,93	27,55

Il valore un po' basso della percentuale del cloro è dovuto alla perdita già osservata in altri casi quando, come qui, le ultime tracce di  $H_2S$  si eliminavano con acqua ossigenata invece di seguire il metodo di Liechti e Kempe.

#### Sale di Rubidio $MoCl_5Rb_2 \cdot H_2O$ .

La soluzione rossa di cloruro di molibdeno fu concentrata finchè conteneva 15% circa di molibdeno, e 15 cm.<sup>3</sup> di questa soluzione furono addizionati di 40 cm.<sup>3</sup> di una soluzione al 18% di  $RbCl$ . Si formarono tosto dei cristallini rosa e per concentrazione a bagno-maria fino a metà volume si formarono delle croste cristalline di colore rosso mattone vivo, che lavate con acido cloridrico diluito e con alcool, e seccate su calce costituiscono il sale I°, di cui sono dati più sotto i risultati dell'analisi.

La stessa composizione aveva pure il sale II°, quantunque di aspetto diverso e cioè in polvere cristallina finissima di colore rosa mattone sbiadito

ottenuto per aggiunta di 10 cm.<sup>3</sup> di una soluzione al 35 % di Rb Cl a 30 cm.<sup>3</sup> della soluzione di cloruro di molibdeno contenente 7 % di molibdeno e satura di HCl.

A freddo non precipita che cloruro di rubidio, ma scaldando a bagnomaria si forma il sale doppio dell'aspetto sopra indicato. La polvere cristallina ottenuta lavata più volte con alcool diluito misto a poca soluzione acquosa di HCl al 5 % e finalmente con alcool assoluto, fu seccata su calce.

I seguenti dati di alcune determinazioni quantitative dimostrano che si trattava nei due casi dal sale  $\text{MoCl}_2\text{Rb}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Sale I.

- 1) gr. 0,6692 di sostanza hanno dato gr. 0,2111 di  $\text{Mo O}_3$  e gr. 1,0392 di Ag Cl.
- 2) gr. 0,7060 diedero gr. 0,2253 di  $\text{Mo O}_3$ .
- 3) gr. 0,4056 diedero gr. 0,2326 di  $\text{Rb}_2 \text{SO}_4$ .

Sale II.

- 1) gr. 0,5236 di sostanza diedero gr. 0,6560 di  $\text{Rb}^{\circ} \text{Pt Cl}_6$ .
- 2) gr. 1,0733 hanno dato gr. 0,3374  $\text{Mo O}_3$ . 3) gr. 0,7008 diedero gr. 0,2190 di  $\text{Mo O}_3$  e gr. 1,0850 di Ag Cl.

Ossia in 100 parti:

		Mo	Cl	Rb
Trovato	Sale I°	1) 21,03	38,40	—
		2) 21,28	—	—
		3) —	—	36,71
	Sale II°	1) —	—	36,89
		2) 20,95	—	—
		3) 20,83	38,28	—
Media	21,02	38,34	36,80	
Calcolato				
per $\text{Mo Cl}_2\text{Rb}_2 \text{H}_2\text{O}$	20,75	38,34	36,91	

Sale di Cesio  $\text{Mo Cl}_2 \text{Cs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Anche questo sale fu preparato trattando con 2 gr. di cloruro di cesio in soluzione concentrata 5 cm.<sup>3</sup> della soluzione rossa di cloruro di molibdeno che conteneva il 7 % di molibdeno.

Il precipitato cristallino, tosto formatosi, aumentò per evaporazione a bagnomaria, fu separato dalla soluzione e lavato ripetutamente con acido cloridrico diluito, con soluzione acquoso-alcoolica pure diluita di acido clori-

drico e con alcool assoluto, quindi seccato tra carta. Questo sale I° di cesio aveva aspetto cristallino omogeneo ed era color rosa vivo tendente un po' al viola. Dalle acque madri di questo composto addizionate di 1 cm.<sup>3</sup> di soluzione molibdica e di un po' d'alcool si ottenne per evaporazione il sale II° che lavato ed asciugato come il precedente si presentava in forma di polvere finissima cristallina rosa pallida.

Una polvere cristallina ancora più sottile e simile alla precedente, si ottenne aggiungendo a 5 cm.<sup>3</sup> della soluzione molibdica rossa e satura di acido cloridrico gassoso, 2 gr. di cloruro di cesio sciolti in poca acqua. Questo III° sale lavato ed asciugato come di solito, fu pure analizzato e mostrò di avere la stessa composizione degli altri due.

- 1) gr. 0,7051 del sale I° di Cs diedero gr. 0,1847 di Mo O<sub>3</sub> e gr. 0,8875 di Ag Cl.
- 2) gr. 0,5694 del II° sale hanno dato gr. 0,1485 di Mo O<sub>3</sub> e gr. 0,6864 di Cs<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>.
- 3) gr. 0,7719 del sale III° diedero gr. 0,2019 di Mo O<sub>3</sub> e gr. 0,9889 di Ag Cl.

Ossia in 100 parti:

	Mo	Cl	Cs
Trovato {	Sale I° 17,46	(31,12)	—
	Sale II° 17,39	—	47,59
	Sale III° 17,43	31,68	—
Calcolato			
per Mo Cl <sub>3</sub> Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O . . . .	17,23	31,82	47,71

Parmi interessante ricordare che dalle acque madri del II° e III° sale, dopo aver aggiunto un po' di soluzione di cloruro di molibdeno si separò con una forte corrente di HCl gassoso, una sostanza cristallina quasi nera, solubile in rosso nell'acqua e nell'alcool; questa sostanza non fu ancora studiata, ma si osservò che in certe condizioni si forma un composto di simile aspetto anche dalle acque madri del sale di potassio. Potrebbe darsi che questi sali neri contenessero il cloruro alcalino e quello di molibdeno in un rapporto diverso da quello dei sali rossi. Conviene notare che il triclورو di cromo col cloruro di cesio dà anche un sale doppio verde, avente la formula Cr Cl<sub>3</sub> . Cs Cl . 4 H<sub>2</sub>O.

Sale d'ammonio Mo Cl<sub>5</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . H<sub>2</sub>O.

Se si tratta la soluzione rossa di cloruro di molibdeno con cloruro d'ammonio, si ottengono pure per evaporazione a caldo o per saturazione con HCl gassoso dei precipitati cristallini in squamette od in polvere fina di colore variante dal rosso mattone al rosa languido. Ma in questo modo si formano

probabilmente miscugli in diverse proporzioni dei sali  $\text{Mo Cl}_6(\text{NH}_4)_3$  e  $\text{Mo Cl}_5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , come sembrerebbero dimostrare i seguenti dati analitici che danno i valori limiti delle percentuali trovate.

In 100 parti di sostanza:

	Mo	Cl	$\text{NH}_4$
Trovato . . . . .	da 27,65 a 26,68	56,57 - 57,24	12,8 - 13,37
Calcolato			
per $\text{Mo Cl}_5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	29,33	54,14	11,04
per $\text{Mo Cl}_6(\text{NH}_4)_3$ . . . . .	26,45	58,63	14,95

Se però si satura di acido cloridrico gassoso la soluzione rossa di cloruro di molibdeno, di fresco ridotta e la si concentra a bagno-maria in modo che un  $\text{cm}^3$  contenga gr. 0,3 di Mo, e si aggiunge per ogni  $\text{cm}^3$  di essa gr. 0,5 di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in soluzione concentrata, si ottiene un precipitato che aumenta ancora per evaporazione a bagno-maria.

La sostanza così ottenuta separata dalle acque-madri, lavata ed asciugata come si disse per i sali sopra descritti è una polvere cristallina rosso-mattone vivo del tutto simile al sale I° di rubidio. L'analisi dimostrò che questo sale ha la stessa composizione di quelli di Rb. e di Cs.

- 1) gr. 0,7677 di sostanza hanno dato gr. 1,0596 di cloroplatinato d'ammonio, l'ammoniaca fu calcolata col coefficiente dato dal Treadwell (1);
- 2) gr. 0,6640 di sostanza diedero gr. 0,2915 di  $\text{Mo O}_3$  e gr. 1,4539 di  $\text{Ag Cl}$ ;
- 3) gr. 0,4920 diedero gr. 0,2161 di  $\text{Mo O}_3$  e gr. 1,0795 di  $\text{Ag Cl}$ ;
- 4) gr. 0,4882 di sostanza diedero gr. 0,2141 di  $\text{Mo O}_3$  e gr. 1,0676 di  $\text{Ag Cl}$ ;
- 5) gr. 0,8129 di sostanza diedero tanta ammoniaca corrispondente a  $\text{cm}^3$ . 50,20 di  $\text{Na OH } \frac{1}{10} \text{ n}$  ossia gr. 0,090714 di  $\text{NH}_4$ .

Ossia in 100 parti:

	Mo	Cl	$\text{NH}_4$
1) —	—	—	11,19
2) 29,27	54,14	—	—
3) 29,28	54,25	—	—
4) 29,24	54,07	—	—
5) —	—	—	11,16
Media 29,26	54,15	—	11,17
Calcolato per			
$\text{Mo Cl}_5(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	29,33	54,14	11,04

(1) Treadwell. *Quantitative analyse*, IIª ediz., pag. 45.

Proprietà dei cloruri doppi del tricloruro di molibdeno coi cloruri alcalini.

I sali qui ricordati sembrano dare tutti le medesime reazioni. Si differenziano specialmente tra loro per la diversa solubilità in acqua; mentre infatti i sali di potassio e d'ammonio sono solubilissimi anche a freddo, dando soluzioni intensamente colorate in rosso, quello di rubidio è poco solubile e quello di cesio ancora meno. In alcool ed etere sono sensibilmente insolubili.

Le soluzioni acquose più rapidamente a caldo che a freddo, si scompongono, hanno reazione acida, diventano brune, si intorbidano e danno un precipitato bruno. Le soluzioni di questi sali in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  diluiti sono assai più stabili delle acquose.

Nell'acido solforico concentrato questi sali si sciolgono dando a caldo soluzioni di un bel verde smeraldo, come già era stato osservato per la soluzione di  $\text{MoCl}_3$  anidro in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato.

Nelle soluzioni di questi sali, i sali d'ossidulo di mercurio danno un precipitato bianco voluminoso, con acetato di piombo si forma pure un precipitato voluminoso rosa chiaro che per riscaldamento diventa bruno.

Il solfato di rame colora in bleu queste soluzioni, mentre si forma un precipitato grigio-bruno che a caldo si scioglie dando un liquido giallo-verdastro, da cui riprecipita per raffreddamento.

L'acetato ed il nitrato d'argento precipitano dalle soluzioni acetiche o solforiche, anziché il cloruro d'argento un composto voluminoso biancastro che quasi istantaneamente diventa bruno-rossastro.

Queste reazioni coi sali dei metalli pesanti sembrano dimostrare che in queste soluzioni esistono degli anioni complessi, comuni a tutti questi sali doppi.

L'ammoniaca dà un precipitato bruno dalle loro soluzioni, ma solo a caldo dalla soluzione del sale di potassio. Anche l'idrato di soda si scompone a freddo assai meno facilmente le soluzioni di  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  che non quelle degli altri sali. Dopo precipitazione con gli idrati alcalini restano in soluzione tracce di molibdeno.

Il solfuro d'ammonio non dà alcun precipitato, ma per acidificazione con acidi diluiti o per trattamento diretto con  $\text{H}_2\text{S}$  precipita un solfuro nero.

Gli ossidanti scolorano queste soluzioni, ma se si adoperano quantità di  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{HNO}_3$  insufficienti per la ossidazione completa, si possono osservare nell'ordine inverso le stesse colorazioni che si erano prodotte nella riduzione della soluzione di anidride molibdica.

Titolando con permanganato le soluzioni di questi sali acide per  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluito, si osserva una colorazione bruna che diventa poi gialla sempre più pallida finché la soluzione si scolora completamente, di modo che il principio della

colorazione rossa è molto netto. Alcune prove fatte sul sale di potassio hanno dimostrato però che si adopera per l'ossidazione più permanganato di quanto sarebbe necessario teoricamente per trasformare il molibdeno tri- in esavalente. Sembra quindi che la reazione non si presti per dosare il molibdeno in questi composti. Qualche goccia di cloruro ferrico colora in azzurro le soluzioni acquose di questi sali di molibdeno. Il ferricianuro potassico dà una colorazione rosso-bruna intensissima. Il cloridrato di idrossilamina agisce pure come ossidante e dà a caldo una reazione viva con produzione di gas, mentre la soluzione diventa giallo-verdastra e per evaporazione lascia precipitare dei cristalli verdi forse  $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{XCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Klason).

Il complesso dei fatti sopra esposti permette di concludere che per riduzione elettrolitica di una soluzione di anidride molibdica in acido cloridrico a contatto di un catodo di mercurio e con densità di corrente di 1 o 2 Amp. per  $\text{dm}^2$  si ottiene facilmente una soluzione di tricloruro di molibdeno. Ciò presenta il vantaggio di poter studiare meglio le proprietà di questo tricloruro, il quale, preparato per via secca, non può sciogliersi inalterato. Inoltre i sali doppi sopra descritti mettono in evidenza nuove analogie tra il molibdeno ed il cromo. Il tricloruro di quest'ultimo dà in fatti coi cloruri di potassio, rubidio, ammonio, magnesio e berillio dei sali doppi del tipo  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{MCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  della stessa forma cioè dei sali doppi del  $\text{MoCl}_3$  coi cloruri di Rb. Cs. e  $\text{NH}_4$  sopra descritti. Si conoscono anche i fluoruri doppi di cromo e di potassio e di cromo ed ammonio della forma  $\text{CrFl}_6 \cdot \text{M}_3$  del tutto simili al  $\text{MoCl}_6 \cdot \text{K}_3$  pure descritto in questa Memoria. Berzelius ricorda anche di aver ottenuto il sale di cromo  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$  perfettamente corrispondente a quello di molibdeno.

Da osservazioni fatte in questo lavoro e da esperienze in corso si può anche sperare che la riduzione elettrolitica dell'acido molibdico metta in luce nuovi fatti relativi ai gradi inferiori d'ossidazione del molibdeno.

Al prof. Miolati che mi suggerì l'idea di queste ricerche, mi è cosa gradita poter esprimere anche qui la mia più sentita riconoscenza per i suoi premurosi consigli e per il valido aiuto prestatomi.