

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Su un nuovo derivato del perossido di molibdeno.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio PATERNO (1).

In relazione a studi già intrapresi (2) sui derivati salini del perossido di uranio, i cui risultati finora ottenuti saranno resi noti fra breve, ho voluto esaminare se composti di un genere simile possono ottenersi anche con gli omologhi dell'uranio, il molibdeno cioè e il tungsteno. La presente nota preliminare ha per scopo di render conto di quanto ho potuto già osservare in proposito.

Per un primo tentativo, come questo, di ottenere derivati complessi del triossido di molibdeno, le maggiori probabilità di successo sono presentate senza dubbio dai composti di addizione che il triossido di molibdeno forma cogli acidi organici bivalenti, composti che oltre a corrispondere ad una formula assai semplice (ciò che facilita assai la interpretazione dei risultati analitici) posseggono pure un grado di *complessità*, nel senso fisico-chimico, assai spinto, come risulta, fra altro, dagli interessanti studi di Grossmann e Kramers (3). Fra i vari sali poi (ossalati, citrati, malati, tartrati) sembrano preferibili gli ossalati, che, per non presentare ossidrili alcoolici nella molecola, meno facilmente possono sottostare a una azione ossidante demolitrice da parte dell'acqua ossigenata. Sperimentando col molibdoossalato ammonico  $\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2$ , che può facilmente ottenersi sciogliendo in una soluzione concentrata e calda di ossalato ammonico la quantità calcolata di acido molibdico giallo,  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ho trovato infatti che per aggiunta di Perhydrol Merk, nelle proporzioni di una molecola per una molecola di sale complesso, la soluzione assume un bel colore giallo oro, e tutto il sale primitivamente esistente si trova quantitativamente trasformato in un nuovo composto, come risulta, fra altro, dal fatto che la soluzione gialla non precipita neppure per aggiunta di 4 a 5 volumi di alcool a 95°, mentre dalle soluzioni del molibdoossalato ammonico può farsi deporre questo allo stato cristallino già per aggiunta di mezzo volume di alcool, e che il cloruro di bario, che dà un precipitato cristallino pesante col molibdoossalato inalterato, non precipita affatto colla soluzione gialla; anzi, l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  vale a ridisciogliere il precipitato di molibdoossalato baritico già formato.

Quest'ultima osservazione ha fornito un modo facile di preparare il sale di bario del nuovo sale complesso che si forma così per azione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) V. questi Rendiconti, 1906, vol. XV, 2° sem., pag. 429.

(3) Zeit. anorg. Ch, 41, 1904 (43-60).

sui molibdosalati. Una soluzione di molibdosalato ammonico è stata precipitata a freddo con un eccesso di cloruro di bario, il precipitato cristallino sabbioso così ottenuto è stato lavato a fondo su filtro alla pompa, poi impastato con poca acqua in un mortaio e infine trattato con un piccolo eccesso di Perhydrol. In capo a due o tre minuti si ha dissoluzione completa del sale in un liquido giallo oro; per aggiunta di 1-2 volumi di alcool a 95° si può facilmente precipitare la maggior parte del sale disciolto sotto forma di fiocchi abbastanza leggeri, color giallo-crema, ma neppure con un forte eccesso dello stesso alcool si può ottenere la deposizione completa del sale, che è evidentemente un po' solubile nell'alcool acquoso. I fiocchi depostisi per la prima aggiunta di alcool furono raccolti su filtro, lavati accuratamente due o tre volte con alcool, questo spostato con etere anidro, e infine dopo una compressione sommaria tra carta la massa polverulenta, soffice, fu lasciata in essiccatore ad acido solforico per 12 ore, e poi analizzata. Essa contiene bario, molibdeno, ossigeno attivo (riconosciuto con KI in soluzione acida) acido ossalico (riconosciuto dall'esame del precipitato che si ha con  $\text{CaCl}_2$  in soluzione ammoniacale) e acqua (scaldando in provetta asciutta). Nell'acqua si scioglie solo parzialmente a freddo, colorandola in giallo chiaro, e non molto più a caldo; è solubile facilmente negli acidi. Questa singolarità della quasi completa insolubilità nell'acqua di una sostanza essiccata che appena formata (e anche, come mi accertai, appena precipitata dall'alcool) vi è invece facilmente solubile, non può dirsi nuova pei derivati del perossido di molibdeno; ricorderò che secondo Muthmann e Nagel (<sup>1</sup>), l'acido ozomolibdico stesso, una volta separatosi allo stato solido, si scioglie solo scarsamente nell'acqua, mentre può ottenersi sciogliendo l'acido molibdico nell' $\text{H}_2\text{O}_2$ , allo stesso modo come il persale di cui qui si tratta si ha sciogliendo nell'acqua il molibdosalato di bario, quasi insolubile. I persali sono in generale più solubili dei sali normali, ma sottostanno facilmente a processi di *invecchiamento*, per usare un termine ormai consacrato.

Sottoposto a un graduale riscaldamento, questo preparato si decompone con leggera esplosione, dovuta a una specie di combustione interna. Come infatti risulterà dalle analisi, esso contiene anidride ossalica e ossigeno attivo in proporzioni equivalenti,  $\text{C}_2\text{O}_3 : \text{O}$ .

Tranne l'acqua, che per ora è stata calcolata solo per differenza, tutti gli altri componenti di questo sale sono stati determinati direttamente. Il bario si è ottenuto precipitando all'ebollizione per aggiunta graduale di acido solforico diluito la soluzione del sale in acido cloridrico; dalle acque madri, concentrandole in crogiolo di platino e scaldando il residuo in bagno d'aria al disotto del rosso sino a costanza di peso, si ottenne il triossido di molibdeno. L'ossigeno attivo è stato determinato digerendo a 60° per 15 minuti

(<sup>1</sup>) Ber. 31, 1898 (1838).

la sostanza con soluzione di KI (da cui comincia a liberarsi lo jodio già a freddo) sia in ambiente inizialmente neutro, sia con aggiunta di acido acetico; lo jodio liberato fu titolato con soluzione  $\frac{N}{5}$  di iposolfito sodico senza uso di salda di amido (che, trattandosi di un liquido perfettamente incolore, e relativamente concentrato, è affatto superflua). Il liquido proveniente dalla titolazione fu acidulato con HCl, e, dopo precipitazione all'ebollizione il bario con acido solforico (ciò che fornì un controllo al valore precedentemente ottenuto) fu reso alcalino con  $NH_3$  e precipitato all'ebollizione con  $CaCl_2$ ; il precipitato, che constava di ossalato, molibdato e possibilmente carbonato di calcio, fu lavato sino a completa eliminazione di joduri e poi sciolto in acido solforico diluito e titolato al permanganato, ottenendosi così l'acido ossalico. Tanto per controllo, si determinò pure il residuo fisso alla calcinazione: fu inevitabile una piccola perdita durante il primo riscaldamento, ma poichè i valori ottenuti sono inferiori ai calcolati, essi valgono a confermare, indirettamente, il risultato delle altre analisi.

Ecco i dati numerici ottenuti:

Gr. 0,7018 diedero 0,3806  $BaSO_4$ , corrispondenti a 31,92 % Ba, e 0,2318  $MoO_3$ , cioè 33,03 %.

Gr. 0,5599 consumarono 12,22 cc. iposolfito 0,2 N, diedero 0,3040  $BaSO_4$  e consumarono 25,68 permanganato 0,1 N; ciò che corrisponde a 3,49 % O (1), 31,96 % Ba, e 20,18 %  $C_2O_4$ .

Gr. 0,6234 digeriti con KI in soluzione acetica consumarono 15,18 cc. iposolfito, diedero 0,3395  $BaSO_4$ , e consumarono 28,49 cc.  $KMnO_4$ : ciò che dà 3,90 % O, 32,05 % Ba, 20,10 %  $C_2O_4$ .

Gr. 0,6621 lasciarono alla calcinazione 0,4478, cioè 67,63 %.

Gr. 0,3151 lasciarono 0,2097, cioè 66,55 %.

Questi risultati sono posti a confronto coi valori calcolati nella seguente tabella:

	Calcolato	Trovato				
		I	II	III	IV	V
Ba	31,93	31,92	31,96	32,05	—	—
$MoO_3$	33,46	33,03	—	—	—	—
O	3,72	—	3,49	3,90	—	—
$C_2O_4$	20,45	—	20,18	20,10	—	—
$BaMoO_4$	69,11	—	—	—	67,63	66,55

I valori calcolati sono stati dedotti dalla formula



(1) Fu digerito con KI neutro, e la soluzione, scolorata con iposolfito, si tinse subito in giallastro per aggiunta di HCl, ciò che fa supporre vi fosse ancora una piccola quantità di perossido non decomposto.

Si vede dunque come in questo caso tutto il triossido di molibdeno si è convertito in perossido, pur restando unito come anione complesso col residuo ossalico.

L'accertamento della esistenza di un composto di questo genere è di importanza fondamentale per la questione dei perossisali del molibdeno. Esso ci mostra come, oltre i fluoperossisali preparati dal Piccini, oltre i perossimolibdati del Péchard e di Muthmann e Nagel, può esistere una quantità di composti complessi del molibdeno contenenti ossigeno attivo nella loro molecola, il cui studio potrà portare a interessanti conclusioni sulla funzione chimica e sul carattere del  $\text{MoO}_4$ , e forse anche sulla costituzione di gruppi complessi, come quelli che il triossido di molibdeno dà coll'acido fosforico, intorno a cui da tanto tempo i chimici indagano.

A studi analoghi si presteranno i derivati analoghi del tungsteno, pel quale ho già accertato qualitativamente la formazione di composti perossidati per azione dell'acqua ossigenata sui tungstoossalati.

Mi riservo di render note esperienze ulteriori sui sopraccennati argomenti.

**Cristallografia.** — *Apofillite di Traversella.* Nota di LUIGI COLOMBA <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. SPEZIA.

Nell'estate scorsa in seguito ad alcuni lavori di sgombero compiuti nella galleria Mongenet a Traversella, vennero, dove essa incontra alcune lenti di calcare cristallino corrose e frante, messe allo scoperto nel detto calcare alcune geodi tappezzate da cristalli di apofillite e di calcite.

Riserbandomi di descrivere prossimamente i cristalli di calcite, mi occuperò nella presente Nota dell'apofillite, minerale interessante perchè è una specie nuova per i giacimenti di Traversella, essendo le uniche specie appartenenti al gruppo delle zeoliti, considerato nel suo significato più esteso, rappresentate dalla cabasite e dalla stilbite osservate da G. Struever <sup>(2)</sup> su alcuni esemplari di Monteacuto.

L'apofillite è in nitidi cristalli, facilmente sfaldabili secondo 001 e la cui altezza giunge raramente ai 3 o 4 millimetri; quelli più piccoli sono limpidi ed incolori mentre quelli di dimensioni maggiori hanno un aspetto lattiginoso; questi cristalli sono impiantati sulla calcite che tappezza le sudette geodi. In essi sono sempre presenti le (001), (100), (111) alle quali molto raramente si aggiungono le 310 e 210 e più raramente ancora un diottaedro corrispondente al simbolo  $1\ 1\ 55$  nuovo, per quanto mi consta nell'apofillite.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico della R. Università di Torino.

<sup>(2)</sup> *Studi sulla Mineralogia italiana.* Memoria della R. Accad. delle Scienze di Torino, serie II, vol. XXVII (estratto) pag. 43-44.