

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Cloroaurato ($C_{20}H_{25}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$). — Si ottiene versando una soluzione acquosa concentrata di cloruro d'oro nella soluzione acquosa pure concentrata del cloridrato sopra descritto. Si deposita tosto una sostanza giallo-chiara cristallina. Disciolta in molta acqua bollente, cristallizza per raffreddamento in bellissimi aghi gialli splendenti fusibili a 162° - 163° . Si scioglie facilmente nell'alcool anche a freddo.

Gr. 0,154 di sostanza dettero gr. 0,0484 di Au.

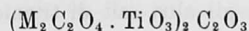
Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{25}NCl_4Au$
Au	31,43	31,84

Al dott. Adalberto Maviglia che mi ha aiutato nell'esecuzione della parte sperimentale io devo esprimere qui i miei ringraziamenti.

Chimica. — *Su alcuni sali complessi del perossido di titanio* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente è stata dimostrata la esistenza di ossalati complessi del perossido di titanio dalle formula generale (2)



che possono, in via formale, considerarsi come derivati dall'addizione di due molecole di un ossalato metallico al residuo $(TiO_3)_2 C_2O_3$, analogo al composto $(TiO_2)_2 C_2O_3$ ottenuto dal Rosenheim (3) per azione dell'acido ossalico sull'acido clorotitanico; ravvicinamento questo con cui si intende solo di mostrare come l'aggruppamento contenuto nei composti in questione non manca di precedenti nella chimica del titanio, perchè l'assegnazione definitiva della formula di costituzione che meglio corrisponda al comportamento di questi composti deve essere riservata a ulteriori studi. Tuttavia le osservazioni raccolte fino ad oggi sono già sufficienti per permettere alcune considerazioni generali sui persali del titanio di cui ho così preparato alcuni nuovi rappresentanti.

I composti di cui si tratta nella precedente Nota non sono i primi del loro genere ottenuti. I primi persali del titanio sono stati preparati una ventina di anni fa dal compianto prof. Piccini, a cui tanto deve la chimica dei perossidi; essi sono i fluoperossititanati, del tipo generale $TiO_2Fl_2 \cdot M_2Fl_2$,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) V. pag. 265.

(3) Z. anorg. Ch., 26, 1901, 254.

che contengono un atomo di ossigeno attivo per ogni atomo di titanio, come i presenti ossalati, da cui però si distinguono pel numero di residui anionici uniti direttamente al titanio. Hanno tuttavia comune con essi il carattere di composti fortemente complessi, come sono complessi i sali normali da cui derivano. La complessità dei fluotitanati normali $TiFl_4$, M_2Fl_2 è dimostrata dalla esistenza del fluotitanato di calcio e di bario, nonostante la insolubilità dei fluoruri semplici corrispondenti, e dalla non precipitabilità dell'idrato titanico, dai fluotitanati solubili, coll'ammoniaca a freddo, per non parlare della facilità con cui cristallizza inalterato il fluotitanato potassico. La complessità anche maggiore dei fluopertitanati è mostrata dalla possibilità di ottenere il sale ammonico per azione dell' H_2O_2 sul fluotitanato normale, dalla sua stabilità di fronte all'ammoniaca a freddo, quale mi è risultata da esperienze apposite, e dal fatto che per azione dell'ammoniaca a caldo si ha sì, un precipitato contenente tutto il titanio e anche una parte dell'O attivo, ma esso contiene sempre una certa quantità di fluoro (1), prova anche questa dell'esistenza di un aggruppamento che resiste all'azione demolitrice dell'ammoniaca. A questi argomenti altri se ne sono recentemente aggiunti di natura chimico-fisica, relativi al potenziale elettrolitico singolarmente basso che mostra l'ossigeno attivo nei fluopertitanati (2).

In quanto ai titanossalati, la loro complessità è mostrata, fra altro, dalla facilità con cui si possono ricristallizzare quasi inalterati dalle loro soluzioni, e soprattutto, dalla loro resistenza all'idrolisi per azione del calore, cui soggiacciono con tanta facilità gli altri sali di titanio, mentre d'altra parte che il grado di complessità non sia molto spinto lo mostra il fatto che vengono decomposti con tutta facilità non solo dagli alcali, come ebbe già ad osservare il Pèchard, ma anche da un eccesso di sale di bario o calcio (3). Invece i pertitanossalati alcalini, come ho accennato, non sono affatto precipitati dall'ammoniaca, segno questo di una complessità assai più spinta. Anche il solfato di titanio, che con ammoniaca precipita immediatamente, siano presenti o no solfati alcalini, non dà più che un precipitato insignificante dopo aggiunta di H_2O_2 , e solo dopo distrutto questo cataliticamente per ebollizione, si forma, bruscamente, un precipitato giallo chiaro, come mi è risultato da esperienze apposite. L'introduzione dell'ossigeno attivo nella molecola dell'ossido di titanio favorisce dunque in generale la formazione di anioni complessi, e perciò non mi sembra accettabile la opinione di Melikoff e Pissarjewsky (4) i quali ritengono che nella preparazione del perossido di titanio secondo Classen il liquido inizialmente limpido contenga un pertitanato ammonico, che poi si decomporrebbe con precipitazione di $TiO_3 + aq$;

(1) Piccini, Gazz. chim., 14, 1884, 40.

(2) Mazzucchelli e Barbero, Rend. Acc. Lincei, XV, 2° sem. 1906, 111.

(3) Rosenheim, Zeit. anorg. Ch., 76, 1901, 254.

(4) Ber., 31, 1898, 955.

è molto più facile invece che il TiO_3 vi sia contenuto dapprima come anione complesso, che viene poi lentamente demolito dall'alcali, e il TiO_3 , che si libera così, finisca col precipitare appunto perchè, in quelle condizioni di diluizione, *non forma* un pertitanato ammonico. A questo proposito giova ricordare le considerazioni esposte anni sono dal Rosenheim (1) secondo cui in un composto del tipo B_a, M_b, S_c , ove B simboleggia un ossido di natura fortemente basica, S uno di natura fortemente acida, e M uno di carattere elettrochimico intermedio e variabile, a misura che M passa dalla funzione spiccatamente basica a quella spiccatamente acida, esso composto $B_a M_b S_c$ assume successivamente il carattere di un sale doppio di due basi (simbolo $\bar{B}_a, \bar{M}_b, \bar{S}_c$) di un sale complesso (simbolo $\bar{B}_a, (M_b S_c)$) di un sale doppio di due acidi (simbolo $\bar{B}_a, \bar{M}_b, \bar{S}_c$). Aumento del carattere acido favorisce dunque, a un certo punto, la formazione di anioni complessi, e i perossidi appunto sono adattatissimi a fornircene un elegante esempio, perchè coll'introduzione dell'ossigeno attivo si sposta, ma non molto, dal lato elettronegativo il carattere più o meno anfotero dell'ossido normale, come si verifica precisamente nei perossidi di uranio, molibdeno, tungsteno, titanio, secondo questi miei primi studi, e come mi riservo di dimostrare più largamente in pubblicazioni ulteriori.

Or non è molto è stata pubblicata nella *Zeitschrift f. anal. Chemie* (vol. 46, pp. 277-291) una Memoria del dott. P. Faber, *Sulla natura del titanio esavalente*, che si riferisce allo stesso argomento trattato nella presente Nota, poichè il cosiddetto titanio esavalente non rappresenta poi altro che il perossido di titanio. Mi sia permesso farne qui una breve critica.

Dopo una introduzione storica sull'argomento, nella quale non sono ricordati i fluo pertitanati del Piccini (allo stesso modo come più tardi non sono ricordati i pertitanati di Melikoff e Pissarjewski) (2), l'A. esamina il comportamento delle soluzioni del perossido di fronte a vari reattivi, e ci trova una grande somiglianza con quello dell'acqua ossigenata. Trattandosi di due perossidi, non è cosa che debba eccessivamente sorprendere, e che il comportamento sia quasi identico anche dal lato quantitativo poteva prevedersi dal fatto che i due composti presentano un potenziale elettrolitico pressochè uguale (3). Poi, dopo qualche esperienza sulla stabilità del perossido di titanio di fronte al calore e all'azione dell'acido solforico concentrato, l'A.

(1) *Z. anorg. Ch.*, 20, 1899, 317-322.

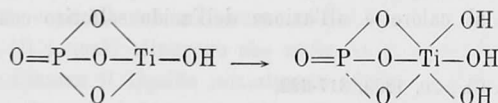
(2) A pag. 290 l'A. dice letteralmente: « non è finora conosciuto neppure un solo composto del titanio esavalente dove esso funzioni da acido ». Ma nei *Ber.* 31, 1898, 679 e 955 sono invece descritti numerosi composti di simil genere, i quali dimostrano che ben a ragione il Piccini aveva dato il nome di acido pertitanico all'ossido del « titanio esavalente ».

(3) Mazzucchelli e Barbero, *Rend. Acc. Lincei*, XV, 2° sem., 1906, 38.

prepara due nuovi sali del perossido di titanio, un acetato cioè ed un fosfato. Per quanto si riferisce all'acetato (1), il Suo metodo di preparazione lascia un certo dubbio nell'animo di un lettore spassionato. Un precipitato giallo che si ottiene alcalizzando con ammoniaca una soluzione di solfato titanico addizionata di H₂O₂, poi di nuovo acidulando con ac. acetico, diluendo molto e portando infine all'ebollizione, potrebbe benissimo essere un miscuglio di perossido e acetato basico di biossido di titanio, tanto più che l'A. non ha saputo analizzarlo altro che qualitativamente. Senza contare che per un acetato di perossido di titanio, secondo le proprietà generali dei perossicomposti, quali risultano anche dal presente lavoro, noi ci aspetteremmo piuttosto una solubilità assai spinta; e ciò sia osservato in via accessoria, senza voler entrare nella questione pregiudiziale, se un perossicomposto del titanio, la cui esistenza in generale riposa, come abbiamo dimostrato, sulla formazione di anioni complessi, possa avere sufficiente stabilità nel caso dell'acido acetico, che alla formazione di anioni complessi non ha tendenza molto forte, come ne è prova calzante, nel caso attuale, la facilissima idrolizzabilità dell'acetato di titanio tetravalente.

Il secondo composto del perossido di titanio, cioè il fosfato, preparato da solfato di perossido e fosfato sodico in soluzione acetica, ha invece realmente il carattere di un composto definito, e i dati analitici dell'A. concordano bene colla formula 2TiO₃.P₂O₅.3H₂O. Solo è da deplorarsi che l'A. non abbia saputo trarre un miglior partito dall'analogia tra TiO₃ e acqua ossigenata, e non ne abbia determinato l'ossigeno attivo, il componente più importante, iodometricamente o al permanganato, invece che per semplice differenza. Comunque, la esistenza di questo fosfato concorda bene colle considerazioni esposte in questa e nelle mie precedenti Note; essa è evidentemente determinata dalla tendenza dell'acido fosforico a formare col TiO₃ anioni complessi, come lo mostra la solubilità di detto sale nei fosfati e nelle liscivie alcaline.

Non voglio poi entrare nelle considerazioni mediante le quali l'A. ritiene di avere stabilito l'esistenza del titanio esavalente, e gettato un chiaro raggio di luce sulla natura dei suoi composti; quel passaggio dall'ossido al perossido di titanio « mediante l'aggiunta dei due ossidrili dell'acqua ossigenata » :



è di un carattere talmente *grafochimico* (mi sia permessa questa riduzione umanistica della *Papierchemie* di un illustre chimico tedesco) da rendere superflua una confutazione più approfondita.

(1) Loc. cit., pp. 286-287.