

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica — *Sui molibdati complessi delle terre rare* ⁽¹⁾. Nota I
di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La chimica delle terre rare ha avuto e ha tuttora un indirizzo quasi esclusivamente analitico. Essa prende in esame di preferenza quei caratteri che possono permettere delle separazioni. Quando si dibattè la questione della valenza degli elementi delle terre rare, vi fu qualche tentativo di trovare delle analogie tra il comportamento chimico di questi elementi e quello di elementi di valenza nota ⁽²⁾; ma dopo che con metodi chimico-fisici venne dimostrata irrefutabilmente la loro trivalenza ⁽³⁾, tali tentativi di comparazione non vennero più ripresi, e fu male, poichè così le nostre conoscenze intorno a questi singolari elementi rimasero troppo unilaterali. Infatti, dei loro rapporti con gli altri elementi, si conoscono meglio quelli differenziali che non quelli di analogia.

L'impossibilità attuale di attribuire agli elementi delle terre rare dei posti consoni al loro comportamento chimico in uno schema sistematico comprendente tutti gli elementi, dipende in parte da tale unilaterale delle nostre cognizioni. Sarebbe dunque interessante studiare questi elementi comparativamente con gli elementi più comuni che sembrano da essi meno lontani con intento esclusivamente sistematico.

Le ricerche descritte in questa nota non sono che un primo tentativo in questo indirizzo.

A base della sistematica degli elementi venne posta da Abegg e Boölander ⁽⁴⁾ l'elettroaffinità, che è l'affinità che gli atomi e i radicali hanno per l'elettricità, cioè la loro tendenza ad assumere cariche elettriche, a diventar joni.

Se si ordinano gli elementi a seconda della loro elettroaffinità, quale posto devesi attribuire agli elementi delle terre rare?

La tensione di soluzione di questi elementi non ci è nota, quindi potremo dedurre qualche indicazione sul valore della loro elettroaffinità soltanto dall'esame di altre proprietà che coll'elettroaffinità stanno in strettis-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Cleve, Bull. Soc. Chim. [2] 21 196, 246, 344 (1874); Nilson, Ber. 8 655 (1875); 9 1056-1142 (1876); Bull. Soc. Chim. [2] 27 208 (1877); Wyruboff, Bull. Soc. Chim. [3] 2 705, 745 (1889).

⁽³⁾ Muthmann, Ber. 31 1829 (1898); Brauner, Proc. Chem. Soc. 17 65 (1901); Matignon, C. r. 133 221 (1901).

⁽⁴⁾ Z. anorg. Chem. 20 453 (1899).

sima relazione, p. es. dalla loro tendenza a entrare a far parte di joni complessi e dal grado di dissociazione elettrica dei loro sali in soluzione acquosa.

Le misure di conducibilità di Muthmann, di Ley e di Aufrecht (1) ci dicono che i sali delle terre rare ad acidi forti sono in soluzione acquosa dissociati in alto grado e che subiscono quindi assai poco l'idrolisi. Ciò venne confermato anche per via crioscopica (2). Bisogna dunque attribuire agli elementi delle terre rare una forte elettroaffinità certamente superiore a quella dell'Alluminio.

Nessuna ricerca è stata finora istituita espressamente sulla tendenza di questi elementi a formare ioni complessi, tendenza che, com'è noto, sta in ragione inversa con l'elettroaffinità.

Qui devo notare, a scanso di equivoci, che nella denominazione « elementi delle terre rare » si comprendono soltanto il Lantanio, il Praseodimio, il Neodimio, il Samario, l'Europio, il Gadolinio, il Terbio, il Disproso, l'Olmio, l'Erbio, il Tulio, l'Yttrio, l'Ytterbio e lo Scandio; giacchè il Titanio, il Zirconio e il Torio non appartengono alle terre rare che in senso molto lato. Il Cerio appartiene alle terre rare nella forma trivalente, ma nella forma tetraivalente è analogo al Zirconio e al Torio. Mentre si conoscono molti composti complessi del Zirconio, del Cerio tetraivalente e del Torio, su quelli del Cerio trivalente e delle altre terre rare si hanno soltanto poche notizie isolate.

Così è noto che i carbonati delle terre rare, pressochè insolubili in acqua, si sciolgono bene nelle soluzioni concentrate di carbonati alcalini. Questo aumento della loro solubilità per azione di sali aventi con essi un ione in comune, denota senza dubbio la formazione di carbonati complessi, la quale trova conferma anche nel fatto osservato da Muthmann (3), da Aufrecht (4) e R. J. Meyer (5) che gli spettri di assorbimento delle soluzioni dei carbonati di Neodimio e di Praseodimio in carbonato di Potassio presentano notevoli diversità da quelli delle soluzioni dei sali di Neodimio e di Praseodimio ad acidi forti. Si hanno pure ioni complessi nelle soluzioni di tartrati e di citrati delle terre rare giacchè, com'è noto, tali soluzioni non offrono tutte le reazioni dei cationi delle terre rare: p. es. l'ammoniaca non produce in esse alcun precipitato.

Nell'intento d'illustrare la tendenza degli elementi delle terre a entrare a far parte di ioni complessi e nella speranza che lo studio di un loro nuovo tipo di composti avrebbe potuto mettere in luce qualche loro nuova analogia

(1) Muthmann, Ber. 31 1829 (1898); Ley, Z. phys. Chem. 30 193 (1899); Aufrecht, Inaug. Diss. Berlin, 1904, pag. 59.

(2) Aufrecht, loc. cit., pag. 72.

(3) Muthmann e Stützel, Ber. 32 2653 (1900).

(4) Aufrecht, Inaug. Dissert. Berlin, 1904, pag. 56.

(5) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. 41 101 (1904).

con altri elementi, ho ricercato se colle terre rare si potevano ottenere dei molibdati complessi analoghi ai molibdati complessi del Ferro trivalente, del Cromo e dell'Alluminio descritti da Struve (1) fin dal 1854 e ai cobalti-molibdati ottenuti recentemente da Friedheim (2).

Nella letteratura è fatta menzione di pochi composti del Molibdeno colle terre rare, e sono tutti precipitati amorfi che si ottengono trattando i sali delle terre rare con molibdato di ammonio.

Le esperienze, descritte più avanti in questa nota, mi hanno condotto a isolare un cero-molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_6 \text{Ce}_2 \text{Mo}_{14} \text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ e un lantano-molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_6 \text{La}_2 \text{Mo}_{14} \text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ben cristallizzati, e ho fondamento di credere che anche altri elementi delle terre rare possono dare composti analoghi.

Che si tratti realmente di molibdati complessi e non di sali doppi e che in essi rispettivamente il Cerio e il Lantano facciano parte dell'anione, risulta dai seguenti fatti:

1.° Detti composti si ottengono introducendo a poco a poco una soluzione di nitrato ceroso o di nitrato di Lantano in una soluzione concentrata di molibdato di ammonio: il molibdato ceroso e quello di Lantano che prima precipitano allo stato amorfo, si ridisciolgono poi nell'eccesso del molibdato alcalino.

2.° Il cero-molibdato di ammonio tanto allo stato cristallino che in soluzione possiede un intenso colore rosso-aranciato mentre è ben noto che il jone ceroso è incolore.

3.° Il cero-molibdato e il lantano-molibdato possono venir precipitati quasi completamente e in forma cristallina dalle loro soluzioni per aggiunta di cloruro o di nitrato di ammonio.

4.° Per trattamento con sali di Potassio, di Rubidio e di Cesio essi si trasformano nei corrispondenti cero- o lantano-molibdati di Potassio, di Rubidio e di Cesio assai meno solubili di quelli di ammonio.

La costituzione di questi molibdati complessi è assai facilmente interpretabile secondo la teoria dell'elettroaffinità.

Già il comune molibdato di ammonio $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ contiene, com'è noto, un anione complesso in cui 3MoO_4 costituiscono il jone singolo capace di esistenza indipendente (Einzeljon) e 4MoO_3 la parte neutra (Neutralteil).

Quando si aggiunge p. es. del nitrato ceroso alla soluzione di molibdato di ammonio, si può ammettere che si formi dapprima per doppio scambio l'eptamolibdato ceroso $\text{Ce}_2 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$ precipitato amorfo non dissociato il quale rientra tosto in soluzione perchè si addiziona all'anione complesso del molib-

(1) Journ. pr. Chem. 61 449 (1854).

(2) Ber. 39 4301 (1906).

dato di ammonio, come una nuova parte neutra, dando origine a un anione ancora più complesso $\left\{ \begin{array}{l} 3\text{Mo O}_4 \\ 4\text{Mo O}_3 \\ \text{Ce}_2 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \end{array} \right.$ al quale appunto è dovuto il colore rosso-aranciato che assume la soluzione.

Questo ione, come quello corrispondente incolore del composto di lantanio, non è stabile e si scinde facilmente. Nell'acqua il cero-molibdato di ammonio si decompone, dando molibdato ceroso bianco amorfo insolubile e molibdato di ammonio. Si scioglie invece inalterato e con colorazione rossa nelle soluzioni anche non concentrate di molibdato di ammonio, cioè in presenza di uno dei prodotti della sua decomposizione.

Mi riprometto di raffrontare questi molibdati complessi con quelli di Alluminio, di Cromo, di Ferro e di Cobalto quando avrò ultimato lo studio degli altri molibdati complessi delle terre rare, dei quali ho in via di preparazione quello di Neodimio, di Praseodimio, di Yttrio, di Samario e di Erblio.

PARTE SPERIMENTALE.

Cero-molibdato di ammonio. — A 1000 cc. di una soluzione di eptamolibdato di ammonio al 10 % viene aggiunta a goccia a goccia una soluzione di 12 gr. di nitrato ceroso idrato in 100 cc. di acqua. Il precipitato che man mano si forma, si scioglie rapidamente nel liquido, che assume un intenso colore rosso-aranciato. Si è così ottenuta una soluzione soprasatura del cero-molibdato. Basta fregare con una bacchetta di vetro le pareti interne del recipiente perchè tosto si formi un abbondante precipitato cristallino giallo. Siccome il composto deve esser lavato non con acqua, che lo decomporrebbe, ma con una soluzione di cloruro di ammonio, quando esso è ottenuto sotto forma di fine polvere cristallina presenta l'inconveniente di trattenere nel lavaggio molto sale ammonico.

Per avere il composto in cristalli grandi, la soluzione rossa viene lasciata in riposo almeno 24 ore dopo l'aggiunta di alcuni « germi » del composto. I cristalli che così si ottengono sono prismi monoclini, rosso-aranciati, molto lucenti. Vengono lavati alla pompa e seccati all'aria fra carta da filtro.

Per dosare in essi l'ammoniaca vennero trattati a caldo con soda caustica e si raccolse il distillato in acido solforico $\frac{1}{10}$ normale.

Il Cerio venne separato dal molibdeno introducendo il composto in una soluzione concentrata e calda di acido ossalico nella quale, com'è noto, l'acido molibdico si scioglie molto facilmente mentre l'ossalato di Cerio vi è praticamente insolubile. Io ho trovato più conveniente, nel mio caso speciale, questo trattamento con acido ossalico che non il solito con solfuro di ammonio, col quale il Molibdeno viene portato in soluzione come solfosale, perchè l'os-

salato di cerio è cristallino e non trattiene punto acido molibdico, mentre l'idrato ceroso, che si ottiene impiegando solfuro di ammonio, è un precipitato amorfo voluminoso di lavaggio impossibile.

L'ossalato di Cerio venne trasformato per calcinazione in Ce_2O_3 .

Il filtrato dall'ossalato di Cerio, nel quale stava sciolto tutto l'acido molibdico con dell'ossalato di ammonio e un eccesso di acido ossalico, venne svaporato a bagno maria fino a secchezza in una capsula di platino. Poi questa venne coperta da un vetro da orologio, introdotta in un'altra capsula di platino e scaldata prudentemente per eliminare tutto l'acido ossalico e l'ossalato di ammonio. L'acido molibdico, che subisce per azione dell'acido ossalico e dell'ammoniaca una parziale riduzione, resta nella capsula sotto forma di una massa bruna-azzurra con riflessi metallici. Regolando il riscaldamento in modo che il fondo della capsula esterna sia al rosso-scuro, la massa bruna viene trasformata a poco a poco in una polvere bianco-giallastra. Si continua il riscaldamento fino a peso costante.

L'acqua venne dosata per via indiretta determinando la perdita di peso che subisce la sostanza scaldata al rosso-scuro, cioè per eliminazione dell'acqua e dell'ammoniaca. Togliendo dalla perdita di peso l'ammoniaca, si ha l'acqua.

Risultati analitici:

Ammoniaca: 3,72 % (media di cinque determinazioni). — Questo valore è certamente un po' superiore al vero perchè il sale venne lavato alla pompa con soluzione di cloruro di ammonio al 10 %.

Ossido ceroso: 11,23 % (media di tre determinazioni).

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2O_3}{NH_3} = \frac{11,23:328,5}{3,72:17,06} = \frac{0,03419}{0,2181} = \frac{1}{6,3}$$

Anidride molibdica: 68,39 % (media di tre determinazioni).

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2O_3}{MoO_3} = \frac{11,23:328,5}{68,39:144} = \frac{0,03419}{0,4749} = \frac{1}{13,9}$$

Perdita di peso al rosso-scuro: 20,61 % (media di tre determinazioni):

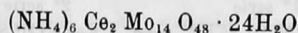
$$20,61 - 3,72 = 16,89 \% \text{ di acqua.}$$

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2O_3}{H_2O} = \frac{11,23}{16,89} = \frac{0,03419}{9,376} = \frac{1}{27,49}$$

Risulta dunque che per una molecola di ossido ceroso sono contenuti nel composto sei molecole di ammoniaca, quattordici di anidride molibdica e ventisette di acqua.

Il cero-molibdato di ammonio può quindi essere rappresentato con la formola:



per la quale si calcola:

	NH ₃	Ce ₂ O ₃	MoO ₃	H ₂ O
%	3,49	11,20	68,73	16,58

Lantano-molibdato di ammonio. — Questo composto venne preparato analogamente al cero-molibdato. Si presenta in cristalli trasparenti, bianchi, con lievissima tinta gialliccia.

L'analisi ne fu eseguita seguendo i procedimenti sopra indicati e diede dei risultati abbastanza concordanti con la formola $(NH_4)_6 La_2 Mo_{14} O_{48} \cdot 24H_2O$:

	NH ₃	La ₂ O ₃	MoO ₃	H ₂ O + NH ₃
Calcolato %	3,49	11,09	68,82	20,10
Trovato "	3,72	11,00	68,37	20,89

Bisogna notare che il prodotto sottoposto all'analisi conteneva circa il 0,4 % di cloruro di ammonio.

Chimica. — *Sulle probabili formole di costituzione dei ferronitrosolfuri* (1). Nota di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Nell'ultima nostra Nota (2) abbiamo riassunto i risultati da noi ottenuti nelle demolizioni sia dei nitrosolfuri della 1^a serie $[Fe^4(NO)^7S^2]R'$ che di quelli della 2^a serie $[Fe(NO)^2S]R'$, ed abbiamo in base a quelli riconfermato la nostra convinzione che questi sali complessi non possano essere considerati come derivati del ferro trivalente, ma sibbene come composti di tipo ferroso.

A portare altra luce sulla costituzione dei ferronitrosolfuri ci sembra ora opportuno di rivolgere l'attenzione all'importante e reciproco passaggio che così facilmente si verifica fra i nitrosolfuri delle due serie, tanto più che dai fatti che si osservano in tale scambievole passaggio, in unione con quelli stabiliti nelle nostre demolizioni su ricordate, noi crediamo di potere fin d'ora dedurre per questi sali delle ipotesi circa la loro formola di costituzione.

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

(2) Questi Rendiconti, 17 (2), 424 (1908).