

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

*α*-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 281°-283° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,6336 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1536 di H<sub>2</sub>O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
C	90,92	91,3
H	8,97	8,7

Il suo picrato fonde a 104°-106°.

*β*-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 283°-285° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2822 di sostanza diedero gr. 0,9428 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2168 di H<sub>2</sub>O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>
C	91,11	91,3
H	8,53	8,7

Il suo picrato fonde a 71°-74°.

Una *β*-butil-naftalina fu preparata prima da Wegscheider (1) e poi da Baur (2) per azione del cloruro o del bromuro di isobutile sulla naftalina sciolta in CS<sub>2</sub>, in presenza di cloruro di alluminio. Bolle a 280°. Il suo picrato fonde a 96°.

Questa butil-naftalina che contiene probabilmente il gruppo butilico terziario, è certamente differente della nostra *β*-butil-naftalina normale.

**Chimica.** — *Su alcuni ozosali complessi del tungsteno.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e GIUSEPPE INGHILLERI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente di uno di noi fu affermata in termini generali la possibilità di ottenere sali complessi del tungsteno ove a far parte dell'anione entri il perossido WO<sub>4</sub> (3). La presente Nota è destinata a render conto dei risultati cui siamo giunti finora nella preparazione di questo tipo di composti.

Anche qui, come nel caso del molibdeno (4), si sono presi come oggetti di esperimento gli ossalati complessi: sali che, mentre sono dotati di notevole stabilità, hanno anche una composizione stechiometricamente semplice,

(1) Monatshefte, 5, 237.

(2) Berichte, 27, 1623.

(3) Questi Rendiconti, XVI, 1907, 1° sem., 966.

(4) Loc. cit.

in grazia della quale riesce più semplice e convincente la interpretazione dei risultati analitici.

In via generale può osservarsi che il tungsteno non ha quella tendenza alla formazione di ozosali complessi che è così spiccata nel suo omologo superiore, l'uranio; esso è inferiore sotto questo riguardo anche al molibdeno, ed i suoi ozosali, quasi tutti solubilissimi, difficilmente possono ottenersi puri ed esenti dai sali normali che han servito a prepararli.

Per tal modo, non abbiamo finora potuto isolare in alcun modo un ozovolframossalato di litio, e solo allo stato impuro il sale potassico e quello di bario; mentre si sono ottenuti in stato di purezza soddisfacente i sali di sodio, ammonio, calcio, che passiamo senz'altro a descrivere.

*Ozovolframossalato sodico.* — Il volframossalato sodico, come si sa dagli studi del Rosenheim (1), è solubilissimo nell'acqua, e perciò, senza separarlo allo stato solido, ci contentammo prepararne una soluzione concentrata, trattando il volframato sodico colla quantità equivalente di acido ossalico; questo liquido, addizionato di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck in leggero eccesso sulla quantità che si calcola pel rapporto WO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.Na<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, depose dopo un certo tempo dei cristallini bianchi, che raccolti e compressi fra carta si dimostrarono essere il persale cercato. Le acque madri, quasi sciroppose, addizionate di altra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diedero per aggiunta graduale di alcool un precipitato cristallino, la cui composizione all'analisi risultò identica a quella del primo prodotto.

Per analizzare questo e gli altri ozosali qui riportati, si determinò la quantità complessiva di anidride tungstica e ossido alcalino mediante cauto riscaldamento con successiva calcinazione, quindi trattando con acido nitrico il residuo (2), l'anidride tungstica, da cui l'ossido alcalino per differenza. In un'altra porzione si determinò l'ossigeno attivo per via iodometrica, e l'acido ossalico titolando al permanganato il precipitato avuto con cloruro calcico e ammoniaca dal liquido precedente. Si ebbero così i risultati qui riportati.

	1° preparato	2° preparato	Calcolato
WO <sub>3</sub>	49,4	50,25	49,15
O	3,60	3,86	3,39
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,55	22,56	18,64
Na <sub>2</sub> O	13,4	13,1	12,15

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



secondo la quale il perossido WO<sub>4</sub> avrebbe preso il posto occupato dalla anidride tungstica nel volframossalato iniziale. I valori troppo elevati per il

(1) Z. anorg. Ch., 4, 1893, 360.

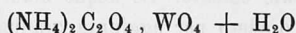
(2) Cfr. Treadwell, Quant. Anal., IV Aufl., 214.

residuo ossalico e un po' anche pel sodio sono probabilmente dovuti all'esser cristallizzata insieme una certa quantità di ossalato acido di sodio, come ha osservato, in casi analoghi, il Rosenheim.

*Ozovolframossalato ammonico.* — Dopo vari tentativi si trovò conveniente sciogliere in una soluzione di tungstato ammonico un certo eccesso di ossalato ammonico, acidulando fortemente con acido acetico, e dopo aggiunto un eccesso di  $H_2O_2$  evaporare fra i  $70^\circ$  e gli  $80^\circ$ . Per raffreddamento della soluzione concentrata si depone allora un misto dei lunghi aghi dell'ossalato ammonico e di sferocristalli bianchi, i quali, separati dall'ossalato ammonico per rapidi lavaggi con acqua calda, ove sono più lentamente solubili di questo ultimo, poi raccolti e compressi fra carta han fornito alla analisi i risultati seguenti:

	Trovato	Calcolato
$WO_3$	60,7	59,5
O	4,53	4,10
N	7,94	7,20
$C_2O_4$	23,52	22,53

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



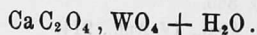
analogha a quella del sale sodico.

*Ozovolframossalato di calcio.* — Questo sale è stato ottenuto per azione dell'acqua ossigenata sul volframossalato calcico. Quest'ultimo composto, che finora non era stato preparato, fu ottenuto da noi precipitando una soluzione satura del volframossalato potassico, che è, com'è noto, poco solubile, con cloruro calcico. Si ebbe così un precipitato bianco cristallino fiocoso, che fu separato dalle sue acque madri e compresso fra carta.

Questo sale fu macinato in mortaio con poca acqua in presenza di un piccolo eccesso di  $H_2O_2$  ottenendosi dissoluzione completa in liquido giallastro, da cui per aggiunta di alcool precipitò, piuttosto lentamente, l'ozosale. Questo, dopo raccolto e compresso fra carta, fornì all'analisi i risultati seguenti:

	Trovato	Calcolato
$WO_3$	60,0	58,9
O	4,07	4,06
$C_2O_4$	21,9	22,3
CaO	14,5	14,2

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



Per ciò che concerne i sali pei quali abbiamo ottenuto risultati meno soddisfacenti, ci limitiamo a dire che, per quanto riguarda l'ozovolframossalato di potassio, si è osservato che il comune volframossalato  $K_2C_2O_4$ ,  $WO_3 + H_2O$ , che è assai poco solubile nell'acqua, si scioglie invece largamente in presenza di  $H_2O_2$ , processo che può venire accelerato con mite riscaldamento. Da questo liquido, per aggiunta di alcool, si è ottenuto precipitato un sale, dove, a seconda dei risultati analitici, l'anidride tungstica, il residuo ossalico e l'ossigeno attivo sono contenuti nei rapporti  $WO_3:C_2O_4:O = 1:1:1$ , ma che contiene un difetto di potassio, e sembra quindi costituire un sale acido.

Relativamente all'ozovolframossalato di bario, un indizio indubbio della formazione di un ozosale si è osservato nel fatto che il volframossalato di bario, di per sè quasi insolubile, si scioglie facilmente nell'acqua contenente  $H_2O_2$ . Peraltro i risultati analitici del sale che precipita da questa soluzione per azione dell'alcool non conducono ad una formula semplice: verosimilmente si tratta di un miscuglio.

Questi studi saranno continuati ed estesi ad altri derivati complessi del triossido di tungsteno.

**Chimica.** — *Fosfati acidi* (1). Nota di N. PARRAVANO e A. MIELI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Alcuni fosfati hanno la proprietà di combinarsi con l'acido fosforico per dar luogo alla formazione di sali ultra acidi, di composti cioè i quali contengono una quantità di acido fosforico maggiore di quella che comunemente si trova nei fosfati.

Per primo Rammelsberg (2) ha descritto un sale di litio di questa specie  $LiH_2PO_4 \cdot H_3PO_4 + aq$ . In seguito Filhol e Senderens (3) hanno preparato un fosfato  $Na_3PO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$ , e Staudenmayer (4) ha descritto i sali di potassio e di sodio corrispondenti al sale di litio ottenuto da Rammelsberg.

Come l'acido fosforico anche altri acidi organici e inorganici hanno la proprietà di unirsi ai loro sali: così gli acidi formico, acetico, ossalico, fluoridrico, iodico, nitrico, solforico, selenioso, possono tutti dare composti che per una molecola di sale ne contengono a seconda dei casi una, due, ed anche tre di acido.

Questa classe di composti fino ad ora era stata poco presa in considerazione, e solo negli ultimi tempi si è rivolta l'attenzione su di essi, in

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Roma.

(2) Pogg. Ann. 16, 694 (1882).

(3) C. R. 93, 388 (1882).

(4) Z. f. An. Ch. 5, 383 (1894).