

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Sostituendo infine nella (1) i valori (9) (11) e (12) si ha:

$$(13) \quad E_{\lambda} = \frac{c}{\lambda^5} (\lambda \vartheta)^u e^{-\frac{c_2}{\lambda \sigma}},$$

essendo c una nuova costante.

Sono così pervenuto ad una formula analoga a quella data per altra via da Lord Rayleigh⁽¹⁾. Secondo la via da me seguita però essa scaturisce, in modo affatto rigoroso dalla fusione e dal reciproco completamento delle ipotesi del Wien e del Michelson. Così modificate, le ipotesi del Wien non sono più suscettibili delle due più gravi obiezioni che possono infirmare la formula del Wien.

Fisica. — *Sulla scomposizione magnetica delle linee spettrali*. Nota di MARIO TENANI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ozosali complessi del titanio*. Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI ed ENRICO PANTANELLI, presentata dal Socio PATERNO.

In un lavoro precedente⁽²⁾ è stato dimostrato da uno di noi che si può preparare sali complessi del titanio, dove questo elemento sia contenuto allo stato di perossido TiO_3 , facendo agire l'acqua ossigenata sopra sali complessi del titanio tetravalente; come tali furono scelti i titanossalati, $TiO(C_2O_4 Me)_2$, già studiati dal Péchard e successivamente da Rosenheim e Schütte.

Nella presente Nota si esporranno i tentativi e i risultati ottenuti sperimentando sopra altri composti di quell'elemento.

Premettiamo anzitutto che in queste ricerche, come in quelle precedenti di Mazzucchelli, abbiamo sempre tentato di preparare gli ozosali per azione di H_2O_2 sopra le soluzioni dei sali di titanio già formati; fare agire sul TiO_3 le soluzioni degli acidi che si supponevano capaci di formare con esso sali complessi non ci è sembrata tecnica consigliabile (sebbene potesse avere un qualche valore per dedurre, dalle solubilità comparative del TiO_2 e del TiO_3 , la loro diversa tendenza a formare anioni complessi) sia a causa della ine-

(¹) Phil. Mg. 149, pag. 539, 1900.

(²) Questi Rendiconti, vol. 16, 2° sem., 1907, 265-273, 349-352.

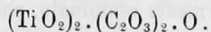
vitabile lentezza di una reazione eterogenea (che mal si concilierebbe colla poca stabilità degli ozocomposti), sia soprattutto per la difficoltà di ottenere TiO_3 puro ed esente da sali estranei o da TiO_2 , come risulta dai lavori di Piccini, Weller, Classen, Levy.

Le prime ricerche furon dirette alla identificazione del composto fra TiO_3 e $H_2C_2O_4$, la cui esistenza era stata qualitativamente dimostrata nel lavoro precedente (1). In esso il Mazzucchelli, operando su la dissoluzione di TiH_4O_4 in un eccesso di acido ossalico ottenne per aggiunta di H_2O_2 una sostanza di un rosso intenso, incristallizzabile, solubilissima in acqua e in alcool a 95°. Noi abbiamo voluto operare su la soluzione che si ottiene sciogliendo a caldo TiO_4H_4 precipitato di fresco in un difetto di acido ossalico, soluzione che contiene i due componenti nel rapporto di molecola a molecola, secondo Rosenheim e Schütte (2). Il liquido opalescente così ottenuto fu aggiunto di un eccesso di H_2O_2 , che determinò una colorazione giallocitrina, e, poichè da un saggio eseguito in piccolo era risultato che la sostanza così formatasi era solubilissima e incristallizzabile, si precipitò tutto con alcool ed etere, ottenendosi così un olio giallorossastro, che in cinque giorni di riposo sotto alcool assoluto diventò solido.

È una sostanza igroscopicissima, che in acqua pura si idrolizza parzialmente, e dopo conservata su H_2SO_4 fornì all'analisi i seguenti risultati (3):

	trovato	calcolato
O attivo	4,90	4,99
TiO_2	49,46	50,05
C_2O_3	45,29	44,96

I valori calcolati si riferiscono alla formula



Dopo cinque mesi di soggiorno in essiccatore si ottennero i risultati: $O = 3,78$; $TiO_2 = 52,46$; $C_2O_3 = 43,15$ i quali accennano a decomposizione con ossidazione del C_2O_3 a spese dell'ossigeno attivo.

Come si vede, a differenza dei sali ottenuti dal Mazzucchelli, il titanio non è perossidato tutto, ma solo per metà. Senza escludere che in condizioni opportune possa realizzarsi una perossidazione maggiore, noi riteniamo intanto

che al composto così ottenuto sia da attribuirsi la formula $O_2Ti \begin{matrix} \diagup C_2O_4 \\ \diagdown C_2O_4 \end{matrix} TiO$

dove ai due atomi di titanio spetterebbe funzione diversa, poichè quello della forma TiO_2 funzionerebbe da catione mentre il TiO_3 farebbe parte di un

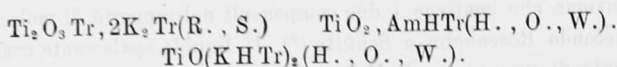
(1) L. c., pag. 268.

(2) Z. anorg. chem., 26, (1901), 254.

(3) Pei metodi analitici vedasi la Nota precedente

anione complesso ozotitanossilico; e ciò concorda col fatto, sopra accennato, della idrolizzabilità, che è propria dei sali dove il titanio tetravalente funziona da catione.

Una serie di sali, dai quali la preparazione di ozoderivati si presentava promettente, sono i titanotartrati, la cui complessità risulta già dalle osservazioni antiche di Weber ⁽¹⁾ (il tartrato di titanio, insolubile in acqua si scioglie in acido tartarico) e Rose ⁽²⁾ (la presenza di acido tartarico impedisce la precipitazione di TiH_4O_4 cogli alcali) ed è stata dimostrata dagli studi ulteriori di Rosenheim e Schütte e da quelli, meno attendibili, di Henderson, Orr e Whitehead. Da essi risulterebbe la esistenza dei seguenti tipi di composti (ove Tr indica l'anione tartrico $C_4H_4O_6$):



I nostri tentativi, assai numerosi e laboriosi, furono perciò diretti alla preparazione di persali corrispondenti a questi vari tipi, e si riferiscono soprattutto ai sali potassici.

Digerendo su b. m. idrato titanico precipitato di fresco con bitartrato potassico nei rapporti $TiO_2:KHTr$ si ebbe una soluzione opalescente, che gelatinizzava a freddo per ridisciogliersi in acqua calda, precipitabile con alcool, sebbene il precipitato per le sue proprietà colloidali fosse malissimo filtrabile. Con acqua ossigenata dava una soluzione giallocitrina, ben diversa, come colore, dai liquidi rossi che si hanno dai comuni sali titanici, e dove quindi verosimilmente esisteva un anione complesso ozotitanotartrico; ma esso è così poco stabile che già dopo 24 ore a temperatura ordinaria (e assai prima per riscaldamento) il liquido comincia a deporre idrato titanico, onde il preparato non fu ulteriormente esaminato, poichè le proprietà colloidali delle sostanze non lasciavano sperare di poterne ottenere individui chimici ben definiti.

Si tentò poi utilizzare la proprietà che hanno i titanotartrati, secondo Rosenheim e Schütte, di precipitare delle loro soluzioni per aggiunta di sali alcalini, per trarne un metodo pratico di ottenere allo stato di individui chimici ben definiti questi composti. A questo scopo si aggiunse di bitartrato potassico il liquido fortemente acido che si ha sciogliendo idrato titanico in 4 parti di H_2SO_4 concentrato verso 100° e si neutralizzò poi gradualmente al metilorange con potassa. In queste condizioni si ha infatti un precipitato bianco, sottile, che, se si è ecceduto il rapporto $TiO_2:2KHTr$, è misto di bitartrato, ma se si è conservato detto rapporto sembra una sostanza omogenea poichè, decantato dalle acque madri e ripreso con acqua calda, si scioglie in liquido limpido, senza deporre bitartrato neppure a freddo. Detta sostanza peraltro

⁽¹⁾ Pogg. Ann., 120, (1863) 288.

⁽²⁾ Analytische Chemie.

non può interamente separarsi per lavaggio dalle sue acque madri, poichè col-l'eliminarsi di queste va in soluzione con apparenze di sospensione colloide, onde si dovette abbandonare anche questo tentativo, dopo avere constatato qualitativamente che la sostanza bianca si scioglieva facilmente anche a freddo in presenza di H_2O_2 dando un siroppo giallocitrino, ove doveva esser contenuto un ozotitanotartrato.

Si tornò allora al metodo di preparazione consigliato da Rosenheim e Schütte, bollendo con bitartrato potassico idrato titanico (l'*acidum titanicum* di Merck si presta bene a questo scopo); solo che invece di saturare il bitartrato con un eccesso di idrato titanico, come fanno detti autori, se ne usò una quantità corrispondente al rapporto $TiO_2:2KHTr$. Si ebbe così dissoluzione praticamente completa alla ebollizione con formazione di una soluzione opalescente che non depose nulla per raffreddamento, e concentrata a piccolo volume si rapprese in una gelatina biancastra, senza accenno di cristallizzazione.

Questa sostanza è solubile in acqua lentamente ma completamente (e meglio a caldo), e non perde tale proprietà dopo essere stata su H_2SO_4 o essiccata in stufa di acqua bollente; in queste condizioni assume la forma di croste dure bianche, non gelatinose nè trasparenti. Gli alcali caustici non ne alterano a freddo la soluzione, ma solo a caldo danno un precipitato bianco, che si riscoglie in gran parte per raffreddamento; caratteristico ne è il comportamento colla ammoniacca, che a freddo lo trasforma in una gelatina limpidissima, reversibilmente fusibile a caldo.

Tutto questo comportamento, e in particolare il non essersi mai osservata la separazione di alcunchè di cristallino dalle soluzioni comunque concentrate della sostanza, per quanto parli a favore della esistenza di *un solo* individuo chimico, dove i vari componenti sarebbero uniti nelle proporzioni da noi adoperate, e già osservate da Henderson, Orr e Whitehead, $TiO_2:2KHTr$, non è peraltro sufficiente per escludere che si tratti di un miscuglio del sale ottenuto da Rosenheim e Schütte con un eccesso di acido tartarico, nelle proporzioni $Ti_2O_3Tr, 2K_2Tr + H_2Tr$, che corrispondono alla stessa composizione greggia. Questa, anzi, ci sembra la eventualità più probabile, specialmente pel fatto che Rosenheim e Schütte, cui si devono gli studi più accurati in proposito, non sono mai riusciti a ripreparare il composto accennato dagli sperimentatori inglesi. Comunque, o trattisi di un miscuglio, o di una combinazione, è questa la sostanza da cui ci è convenuto prender le mosse nella preparazione dei persali, poichè è quella che si manifesta più stabile per aggiunta di acqua ossigenata, sebbene anch'essa, dopo un certo tempo, cominci a deporre idrato titanico.

La sostanza, ancora gelatinosa e non stata in essiccatore, macinata in mortaio con una quantità di Perhydrol Merrk in eccesso sul rapporto $TiO_2:H_2O_2$, si scioglie facilmente in un denso siroppo giallo oro, ove deve essere

contenuto l'ozosale cercato, ma che è instabilissimo, poichè già durante la filtrazione, con cui si voleva separarlo dalle ultime parti della sostanza originale rimastevi, indisciolte, in sospensione, il suo colore principò a virare al rossastro, e dopo poco tanto la parte già filtrata quanto quella ancora su filtro si ruppero in una gelatina colorata, che stando lì (e ci riferiamo soprattutto alla parte rimasta su filtro) assumeva un odore di caramello. Tutti questi fatti accennano chiaramente a una decomposizione con ossidazione parziale del residuo tartrico per parte del perossido. Peraltro, siccome la parte filtrata, pur gelatinizzandosi, si era mantenuta affatto trasparente, e già per mite calore si fondeva in liquido limpido, e, almeno nei primi tempi, senza odore, si volle tuttavia continuarne lo studio ed eseguirne l'analisi completa, per avere almeno una idea della sua composizione. La soluzione perciò fu trattata, agitando fortemente, con alcool, che la precipitò in fiocchi, questi furono raccolti alla pompa, lavati con alcool, ed essiccati su H_2SO_4 . Dopo questi trattamenti la sostanza si presenta come una polvere leggera, che ricorda all'aspetto il semolino, poco igroscopica (appena precipitata dall'alcool lo è invece molto), lentamente solubile in acqua fredda o calda, con decomposizione parziale e deposito di idrato titanico; la soluzione, giallochiara, vira al rosso arancione per aggiunta di un acido minerale, ciò che dimostra la poca *complessità* dell'anione ozotitanotartrico, cui è dovuto il primo colore.

Per analizzare questa sostanza se ne determinò l'ossigeno attivo jodometricamente, il titanio e il potassio coi metodi soliti (dopo distrutta, per evaporazione con acido solforico, la sostanza organica) il carbonio e l'idrogeno per combustione, dove occorre aver cura di mescolare intimamente la sostanza con ossido di rame, perchè altrimenti può restare del carbonio non bruciato. Si ottennero i risultati seguenti:

	calcolato	trovato
Ossigeno attivo	2,09	1,85-1,90
TiO ₂	10,48	11,87-10,87-11,29
C ₄ H ₄ O ₅	51,72	50,05
K ₂ O	12,28	14,26
H ₂ O	23,51	23,07

I valori calcolati si riferiscono alla formula



e tenuto conto della incipiente, sebben piccola, decomposizione, e delle difficoltà analitiche la concordanza è più che soddisfacente.

Resta così dimostrata la esistenza di derivati complessi dell'acido tartarico e del perossido di titanio, sebbene il loro isolamento sia ostacolato dalla poca stabilità, dalla tendenza ad ossidazioni intramolecolari, dallo stato colloide ed amorfo, e dalla facile idrolisi con precipitazione di acido titanico. Per queste ragioni pure non si reputò conveniente tentare la preparazione dei sali di altre basi oltre la potassa.