

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

Chimica. — *Sali inorganici del perossido di titanio*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI ed ENRICO PANTANELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In due Note precedenti, pubblicate in tempi diversi in questi Rendiconti, si è dimostrato che il perossido di titanio può dare cogli acidi organici anioni complessi, di cui si sono preparati vari sali. Mantenendoci in questo ordine di studi, abbiamo ora voluto vedere fino a che punto tale capacità si manteneva cogli acidi inorganici, ed abbiamo eseguito i tentativi su cui riferiamo brevemente.

Riferendoci anzitutto ai composti che deve formare il TiO_3 in soluzione solforica, la esistenza in questa di anioni complessi risulta già verosimile dal fatto che l'ammoniaca in tali soluzioni non produce precipitato, mentre ne dà uno, voluminoso, di TiH_4O_4 dopo che per ebollizione si è distrutta l'acqua ossigenata.

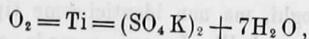
Per preparare alcuni sali di tale anione, che esperienze preliminari ci avevano mostrato essere, in ogni caso, sostanze solubilissime e praticamente incristalizzabili, si ricorse all'espedito di trattare con alcool la soluzione di solfato di titanio addizionata di acqua ossigenata e contenente un solfato alcalino in quantità un poco minori di quelle corrispondenti al rapporto $TiO_2 : Me_2SO_4$. In queste condizioni l'eccesso di solfato di perossido di titanio, che è solubile in alcool, non doveva precipitare, e doveva deporsi invece il sale alcalino complesso, a meno che non fosse stato così poco stabile da venire già decomposto dall'azione dissolvente dell'alcool.

I soddisfacenti risultati ottenuti per questa via dimostrano la attendibilità del metodo.

Per preparare l'ozosale potassico, a 10 cc. di una soluzione solforica di TiH_4O_4 contenente 1,836 gr. di TiO_2 , si aggiunsero gr. 3,34 di K_2SO_4 in fina polvere (corrispondenti dunque al rapporto di $TiO_2 : 0,8 K_2SO_4$). Il sale in queste condizioni rimase quasi tutto indisciolto, ma si sciolse immediatamente per aggiunta di 3 cm³ di perhydrol Merck, ottenendosi un liquido intensamente colorato in rosso-arancio; per aggiunta di alcool diede un precipitato di questo stesso colore, che fu lavato con alcool, poi con etere, e posto in essiccatore. È una polvere apparentemente amorfa, molto igroscopica appena precipitata, meno dopo il soggiorno in essiccatore (proprietà già osservata da Mazzucchelli per gli ozotitanossalati), solubile inalterata in acqua. All'analisi diede questi risultati:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3,36	3,55; 3,14
TiO_2	16,81	17,28; 16,47; 16,92
SO_3	33,61	33,92; 33,96
K_2O	19,74	19,83

I valori calcolati si riferiscono alla formula

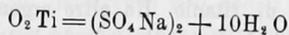


e dal buon accordo coll'esperienza risulta provata la esistenza di un ozosale di questa composizione.

Il sale sodico, preparato in modo analogo, e affatto simile per proprietà, pare essere ancora più igroscopico, poichè l'alcool lo precipita dalle sue soluzioni in forma di olio, che si solidifica solo sotto alcool assoluto. All'analisi ha dato i risultati:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3,21	3,30; 2,82
TiO ₂	16,06	16,01; 17,24; 16,54
SO ₃	32,12	34,74; 30,45
Na ₂ O	12,45	12,84

I valori calcolati sono dedotti dalla formula



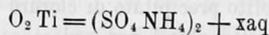
che rappresenta bene la composizione del sale ottenuto.

Allo stesso modo dei precedenti fu preparato il sale ammonico. L'alcool lo precipita dalla soluzione acquosa sotto forma di olio, che solidifica sotto alcool-etero, ma ha un aspetto spugnoso per lento svolgersi di gas, forse l'ossigeno dell'H₂O₂ in eccesso. La sua igroscopicità è tale che si dovette rinunciare a raccoglierlo allo stato solido, e si analizzarono parti aliquote di una sua soluzione acquosa, con questi risultati:

Rapporto trovato:

$$TiO_2 : SO_3 : (NH_4)_2 O : O = 1 : 2,02 : 0,97 : 1,1.$$

Essi concordano bene colla formula



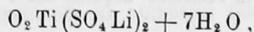
analogo alle precedenti.

Allo stesso modo si ottenne il sale di litio: l'alcool lo precipita come olio, che solidifica sotto alcool assoluto; è meno igroscopico dei precedenti.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3,87	3,75
TiO ₂	19,35	18,40; 19,57
SO ₃	38,68	38,47
Li ₂ O	7,25	7,13

I valori calcolati si riferiscono alla formula



simile alle altre.

Con queste esperienze è posta in chiaro la esistenza di tutta una serie di ozotitanosolfati analoghi, ma non identici come tipo di combinazione, agli ozotitanoossalati di Mazzucchelli. In essi, secondo ogni verosimiglianza, il TiO_2 fa parte dell'anione, ma poichè, secondo Noyes, in altre condizioni (soluzione nitrica) il TiO_3 migra elettroliticamente verso il catodo, non si giudicò inutile determinare allo stesso modo il segno elettrico del TiO_3 nelle soluzioni solforiche. Si usò un apparecchio analogo a quello adoperato dal Nernst (¹), ma di dimensioni assai minori, e si osservò una piccola ma netta migrazione verso l'anodo, confermandosi così la costituzione da noi attribuita a quei composti.

Colla stessa tecnica si tentò preparare ozotitanocloruri, aggiungendo cioè alcool a un miscuglio un po' acido di cloruro titanico, acqua ossigenata, e cloruro alcalino in proporzioni opportune; ma in ogni caso non si ebbe che un precipitato di sale alcalino, contenente poco o punto titanio, dimostrandosi così che i composti cercati, anche se esistono, sono così poco stabili, che vengono demoliti già dall'azione dissolvante dell'alcool, che ne elimina il cloridrato di perossido di titanio. Un altro argomento di ciò si ha nella lenta solubilità dei cloruri alcalini nelle soluzioni cloridriche di TiO_3 , mentre sopra abbiamo fatto notare, a proposito del solfato di potassio (e lo stesso potrebbe ripetersi per gli altri solfati), che esso, pur sciogliendosi lentamente nelle soluzioni solforiche di TiO_2 , vi si scioglie rapidamente dopo aver aggiunta H_2O_2 , che determina la formazione di un ozosolfato complesso. Le nostre esperienze furono fatte coi cloruri di bario, litio, sodio, ammonio, potassio; e solo con quello di sodio potemmo isolare una sostanza che è, secondo ogni verosimiglianza, un composto definito del perossido di titanio.

Addizionando di alcool una soluzione cloridrica di TiO_3 contenente $NaCl$ in proporzioni un poco inferiori al rapporto $TiO_2 : 2NaCl$ (e per averlo subito in soluzione, si aggiunse una soluzione concentrata di $NaHO$ al liquido cloridrico, ottenendo così anche lo scopo di neutralizzare in parte l'acidità eccessiva) (²), invece del solito precipitato di cloruro alcalino si ebbe un olio giallo-rosso, che si lasciò sotto alcool per vedere se solidificava.

Invece, dopo due giorni si trovò che la quantità ne era diminuita e l'alcool era colorato in rosso, mentre si era formato un precipitato quasi bianco, cristallino, che era essenzialmente $NaCl$. Evidentemente il composto iniziale si andava scindendo sotto l'azione dell'alcool, onde fu separato l'olio che ancora rimaneva, lavato con etere e posto in essiccatore; quivi si solidificò, perdendo, al solito, gran parte della sua igroscopicità; non è solubile inalterato nell'acqua pura, ma solo in quella un po' acidulata, da cui per riscalda-

(¹) Z. phys. Ch., 4, 217.

(²) Come si sa, il $TiCl_4$ in soluzione acquosa non è stabile che in presenza di un forte eccesso di acido.

mento si depone in ogni caso TiO_4H_4 . All'analisi diede questi risultati:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3,72	3,11; 2,92
Ti	11,16	11,78; 10,96
Cl	33,02	31,25
Na	10,70	10,14

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



analogha a quella degli ozotitanosolfati già veduti. Peraltro, la stabilità di questo composto è così piccola, che può ragionevolmente chiedersi se si tratti di un vero sale complesso o piuttosto di un semplice sale doppio. E questo dubbio vien confermato dalle esperienze qualitative di trasporto elettrolitico, che eseguimmo, e dove si osservava quasi nessun spostamento, o solo uno leggerissimo verso il catodo, mostrando così che il perossido di titanio non faceva più parte dell'anione complesso ma funzionava, almeno in parte, da catione. È questo uno dei tanti casi in cui, col variare dell'anione, varia nel sale la tendenza a fornire anioni complessi.

Quel che vale pel cloridrato di perossido di titanio, a maggior ragione vale pel nitrato, il cui anione è ancora più elettroaffine, e dove la funzione cationica del TiO_3 fu già riconosciuta dal Noyes. E infatti, non ci fu affatto possibile ottenere ozotitanonitrati di bario, ammonio, sodio, potassio.

In una recente Memoria, Faber afferma di aver ottenuto un fosfato di perossido di titanio, $O_2Ti : HPO_4, H_2O$, di cui avrebbe constatato qualitativamente la solubilità nei fosfati alcalini. Ciò farebbe sospettare la esistenza di ozotitanofosfati complessi, ma operando secondo le sue prescrizioni, e anche con tecnica diversa, non ottenemmo che precipitati affatto insolubili e contenenti solo poco ossigeno attivo, che essi perdevano rapidamente.

Maggiori probabilità di riuscita presentava la preparazione di ozotitano-pirofosfati complessi, prestandosi a ciò la natura dell'anione pirofosforico. Effettivamente, fino dai primi saggi qualitativi fu facile osservare indizi della formazione di derivati perossidici complessi, quali una colorazione gialloro, caratteristica, che l' H_2O_2 impartisce ai sali di titanio in presenza di pirofosfati, la mancata precipitazione, o magari la ridissoluzione, per opera di H_2O_2 , di precipitati già formati, ecc.: esperienze di trasporto elettrolitico stabilirono pure con sicurezza che il perossido di titanio fa parte dell'anione. Ma altrettanto ci fu difficile giungere alla preparazione di composti definiti, a causa della poca stabilità del perossido di titanio, e della tendenza dei pirofosfati complessi a scindersi nei pirofosfati semplici.

Accenniamo solo brevemente ai numerosi tentativi fatti.

Per avere una idea delle condizioni di esistenza del pirofosfato di perossido di titanio, si trattò una soluzione solforica di TiO_3 con poco più della quantità equivalente di $Na_4P_2O_7$; si ebbe così un precipitato giallo, gelatinoso, che però conteneva una proporzione di ossigeno attivo assai inferiore a quello equivalente al titanio. In pirofosfato sodico si scioglieva solo parzialmente in giallo, e l'ossigeno attivo si ritrovava sia nella parte indisciolta che nella soluzione, ma sempre in quantità piccola. È chiaro, dunque, che doveva trattarsi di un misto di pirofosfati di TiO_2 e di TiO_3 , la cui separazione era ostacolata dallo stato fisico del precipitato.

Se si versa il solfato di TiO_2 in un eccesso di pirofosfato sodico, agitando sempre non si ha precipitato permanente, ma una soluzione opalina, che può essere concentrata sino a siroppo senza decomorsi, e in cui deve esistere un titanopirofosfato sodico. Il siroppo a freddo si rapprende in gelatina, che per aggiunta di perhydrol si risciolge in siroppo giallo-oro, ma questo dopo poco tempo si decompone, dando un precipitato bianco-giallastro. Si vede così che il persale si deve essere realmente formato, ma si è subito alterato, e, trattandosi di sostanze incristallizzabili e ad elevato peso molecolare, può ragionevolmente suppersi che a ciò non sia stata estranea l'azione del solfato sodico formatosi per doppia decomposizione.

In un saggio successivo, quindi, dopo aggiunto il pirofosfato alcalino al solfato di TiO_2 , si cercò separare il titanopirofosfato sodico dal Na_2SO_4 per precipitazione frazionata con alcool, di cui basta in generale una piccola percentuale per separare i pirofosfati dalle loro soluzioni acquose; si ottenne infatti una polvere bianca, che, dopo lavata con alcool diluito, si mostrò esente di solfati, mentre conteneva TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O . Senza analizzarla, si macinò in mortaio con acqua ossigenata, ottenendone la immediata dissoluzione in un liquido giallo-oro, che fu precipitato con alcool e lavato con alcool e poi con etere, allo scopo soprattutto di eliminarne l'eccesso di H_2O_2 . La sostanza igroscopica così avuta diede questi risultati analitici:

	Calcolato	Trovato
O attivo	4,52	4,26; 4,76
TiO_2	22,66	21,36
P_2O_5	40,12	46,56
H_2O	15,25	16,2

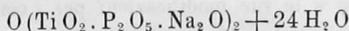
I valori calcolati si riferiscono alla formula $TiO_3 \cdot P_2O_5 \cdot Na_2O + 3H_2O$; e, nonostante il cattivo accordo per l'acido fosforico (la cui separazione dal TiO_2 notoriamente non è facile) ci sembra di essere autorizzati ad affermare che questa formula corrisponde al persale che si forma nelle condizioni della esperienza.

In un ultimo saggio infine, si volle preparare il titanopirofosfato sodico sciogliendo nella quantità calcolata di pirofosfato sodico il pirofosfato di titanio precipitato per doppia decomposizione dalla soluzione del fosfato titanico, e lavato per decantazione sino a scomparsa di solfato. La soluzione così avuta è limpida, stabile al calore, concentrabile a consistenza siropposa senza cristallizzare; per aggiunta di H_2O_2 il siroppo assume una colorazione gialla, divenendo più fluido, e trattato con alcool lascia deporre un olio che poi solidifica, e che lavato con alcool ed etere e posto in essiccatore costituisce una polvere leggera, giallo-citrina, interamente solubile in acqua. La soluzione resiste all'ebollizione senza neppure intorbidarsi, ma basta una goccia di acido minerale per farne virare il colore dal citrino all'arancio, segno di poca stabilità dell'anione complesso pirofosforico.

All'analisi diede questi risultati:

	Calcolato	Trovato
O attivo	1,6	1,39; 1,57
TiO ₂	16,0	16,28; 16,99; 16,23
P ₂ O ₅	28,4	28,28; 26,94; 30,30
Na ₂ O	12,4	12,22

I valori calcolati si riferiscono alla formula



del tutto analoga alla precedente, colla sola differenza che contiene solo la metà dell'ossigeno attivo equivalente al titanio. Non è interamente sicuro se ciò dipenda dalla diversa costituzione, o da una parziale decomposizione (che non appare del resto molto verosimile), ma ad ogni modo abbiamo qui un nuovo caso, in cui il TiO_3 entra a far parte di un anione complesso.

Si tentò pure preparare ozotitanoarseniati complessi, sia precipitando con arseniato bipotassico la soluzione solforica di TiO_3 , sia trattando con H_2O_2 e altro arseniato il precipitato ottenuto da arseniato potassico e solfato di titanio, ma non si ebbero in ogni caso che miscugli mal definiti, senza ridissoluzione nè altro accenno alla formazione di persali.