

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Sugli acidi complessi del molibdeno* (*). Nota di A. MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In continuazione di lavori sopra i persali del molibdeno (2) sono stati ottenuti dei risultati che, sebbene non ancora completati in tutte le loro parti, gettano già qualche luce, oltre che sulla questione dei persali, sulla costituzione degli acidi complessi del molibdeno in generale. Ne riassumo qui la parte essenziale, mentre i particolari delle ricerche, eseguite in parte colla collaborazione del dott. M. Borghi, e in parte col dott. G. Zangrilli, saranno esposti in Memorie separate nella Gazzetta chimica.

Anzitutto si è creduto conveniente studiare l'azione dell'acqua ossigenata sui molibdosalati alcalini (di cui si era già preparato il sale baritico, l. c.) per conoscerne la stabilità e condizioni di formazione.

Il *molibdosalato di ammonio* in presenza di H_2O_2 aumenta molto di solubilità dando un liquido giallo vivo, da cui, in opportune concentrazioni (1 di sale contro 1,4 di H_2O_2 al 10 %) si depongono col tempo piccoli cristalli lucenti, nei quali si è trovata la formula $(N_2H_4)_2C_2O_4, MoO_4$, analoga al sale di bario. Si è tentato anche prepararlo in soluzione più diluita, precipitandolo con aggiunta moderata di alcool, procedimento che riuscirebbe utilissimo per persali molto solubili, ma si ebbe un precipitato eterogeneo di fiocchi privi di ossigeno attivo, e di gocce oleose, poi solidificatesi, della formula greggia $3(N_2H_4C_2O_4, MoO_3) \cdot O + 2H_2O$. Ciò dimostra che il persale si è idrolizzato, e non sono quindi da attendersi in generale buoni risultati dal trattamento con alcool.

Per riprova si è preparato il sale potassico aggiungendo goccia a goccia alcool, sino a intorbidamento, a una soluzione calda e mediocrementemente concentrata di molibdosalato potassico + H_2O_2 , da cui, per raffreddamento, si deposero scagliette citrine, di composizione non lontana da $K_2C_2O_4, MoO_4$, confermandosi così il tipo del persale, ma anche la insufficienza del metodo alcoolico.

A differenza dei precedenti i molibdosalati acidi, $MeHC_2O_4, MoO_3$, sembrano cambiare composizione mentre addizionano H_2O_2 , eliminando l'acido ossalico non salificato. Il sale *potassico*, finamente polverizzato e agitato con peso poco maggiore di H_2O_2 al 15 %, si scioglie in parte e poi depone cristallini gialli, nei quali finisce col trasformarsi interamente. L'analisi corrisponde, non molto bene, alla formula $K_2C_2O_4, 2MoO_4 + 3H_2O$. Il sale

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Questi Rendiconti, XVI, 1° sem., 1906 (963-966).

acido di ammonio, solubilissimo in H_2O_2 , specie a caldo, depone più o meno presto dalla soluzione concentrata una polvere color arancione $(NH_4)_2C_2O_4$, $2MoO_4 + 3H_2O$, di cui è notevole la solubilità, scarsa nell'acqua calda e quasi nulla nella fredda, che però la idrolizza, togliendole ossigeno attivo e acido ossalico. Se invece si opera in soluzione un po' diluita non si depone nulla anche dopo molto tempo, e con alcool si ha un miscuglio povero di ossigeno attivo. Sul sale acido di sodio ci si contentò di una preparazione, trattando con alcool la soluzione non molto concentrata: le scaglie ottenute corrispondono alla formula $Na_2C_2O_4, 2MoO_4$.

Pei molibdojodati non si ottennero risultati precisi: il sale potassico KIO_3, MoO_3 aumenta molto la sua solubilità in presenza di H_2O_2 , ma la soluzione, gialla, si rapprende in vetro amorfo su H_2SO_4 e con alcool dà miscugli variabili. Lo stesso dicasi dei molibdofosfati e arseniati.

Dai molibdotartrati non si sono potuti preparare persali solidi per la loro grande solubilità e decomponibilità; ma si sono raccolti interessanti indizi sulla loro esistenza in soluzione con osservazioni polarimetriche.

Una soluzione di $(NH_4)_2C_4H_4O_6, MoO_3$ con quantità equivalente di H_2O_2 si colora in giallo e cambia il suo potere rotatorio molecolare [riferito a $C_4H_6O_6$ come usavano Rosenheim e Itzig ⁽¹⁾] da $+528^\circ$ a $+203^\circ$, valore che non si altera per una quantità tripla di H_2O_2 , mostrando così di esser dovuto alla formazione di un persale, evidentemente $(NH_4)_2C_4H_4O_6, MoO_4$, e non già a una eventuale scomposizione del composto originale in permolibdato e tartrato ammonico. L'attività della soluzione cresce col tempo, per assumere infine il valore corrispondente al composto iniziale, per decomposizione catalitica di H_2O_2 , accennata dallo sviluppo di bollicine e dimostrata jodometricamente. Abbiamo poi voluto esaminare se una molecola di acido tartarico possa aggiungere più molecole di MoO_4 , come si è trovato per MoO_3 ⁽²⁾, determinando le rotazioni di soluzioni di acido tartarico (alla concentrazione costante di 0,408 %) con quantità crescenti di acido molibdico giallo $+H_2O_2$. Si ottennero così le seguenti rotazioni molecolari (dove i numeri superiori indicano le molecole di MoO_4 , per una di $C_4H_6O_6$):

	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$	$+183^\circ$	343°	385°	428°	425°	427°

Pare dunque che si abbia addizione fino al rapporto $C_4H_6O_6: 4MoO_4$, mentre per l'acido molibdico fu trovato 1:3. E la cosa è stata confermata operando in soluzione più diluita (0,2017 %) dove si ebbero i numeri seguenti, che concordano, per la posizione del *maximum*, coi primi dentro i

⁽¹⁾ Ber., 33 (708-718).

⁽²⁾ Ber., 33 (718).

limiti degli errori sperimentali, abbastanza grandi collo scadente polarimetro a nostra disposizione.

$[\alpha]_D$	1	2	3	4	5	6
	119°	210°	372°	378°	385°	380°

Osservazioni analoghe furono fatte col molibdomalato sodico, il cui potere rotatorio (riferito alla molecola $C_4H_6O_5$) che è $+134^\circ$ a 13° diviene -140° in presenza di H_2O_2 e non varia per un eccesso di questa. La decomposizione catalitica dell' H_2O_2 è qui molto più rapida che non nel caso del tartrato, e quando è finita il potere rotatorio riprende un valore poco diverso dall'iniziale, cioè $+150^\circ$.

Si sono poi eseguite determinazioni crioscopiche per riconoscere anche così l'addizione dell' H_2O_2 a vari acidi complessi del molibdeno. Anzitutto, per controllo, si è esaminato il molibdosalato ammonico, trovando che il numero di molecole rimane praticamente invariato per aggiunta di H_2O_2 non solo fino al rapporto 1:1 quale corrisponde al persale ottenuto solido, ma fin quasi al rapporto 1:2, sia che si faccia la determinazione crioscopica subito, sia dopo tre giorni. Dovremmo dedurne la esistenza di un persale più ricco di ossigeno, ma è più probabile che intervenga una parziale scissione in ossalato e permolibdato ammonico per l'eccesso di H_2O_2 , e ciò viene confermato dai risultati crioscopici del molibdosalato acido di ammonio, per cui si ha pure variazione quasi nulla nel numero di molecole sino verso il rapporto $MoO_3:2H_2O_2$, e, oltre questo, un aumento sproporzionato che accenna a decomposizione del complesso. Ciò spiega i risultati sfavorevoli delle precipitazioni con alcool, sopra accennate.

Per l'acido molibdoiodico i dati crioscopici se non han finora dato indizi sicuri sull'esistenza di un peracido, forniscono però risultati interessanti per la costituzione dell'acido originale. Aggiungendo infatti a una soluzione di 4,10 mmgr.-mol. di $MoO_3, 2H_2O$ le quantità di acido iodico (in mmgr.-mol.) segnate superiormente, si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole sottosegnata:

HIO_3	—	1,36	2,73	4,09
moli tot.	0,70	1,52	2,39	3,11

Il piccolo numero trovato per l'ac. molibdico solo non sorprende, sapendosi che è fortemente polimerizzato (Rosenheim), ma è strano che aggiungendo acido iodico il numero di molecole rimanga così basso, mentre l'acido molibdoiodico (Rosenheim) è ionizzato quasi quanto lo iodico, il cui i è 1,64 (Landolt). La spiegazione più ovvia è che il molibdoiodico *sia pure polimerizzato*, e quindi se col Rosenheim diamo al molibdico giallo la formula $8MoO_3$, la sua sia $8(HIO_3, MoO_3)$. Resterà a vedere se la polimerizzazione si mantiene nei sali, di cui notoriamente esistono diversi tipi. Aggiungendo

H_2O_2 , all'acido permolibdico si ha invece un aumento notevole nel numero di molecole, che potrebbe dipender tanto da formazione di molibdoiodico $+ H_2O_2$, quanto da formazione di un permolibdoiodico depolimerizzato. I numeri di trasporto elettrolitici permetteranno decidere.

Questi risultati portano naturalmente alla questione sul peso molecolare dell'acido permolibdico, cioè dei miscugli di $H_2O_2 + ac.$ molibdico giallo. Per quest'ultimo il Roseheim trovò un peso medio di $4,1(MoO_3)$, che interpreta come $Mo_8\bar{O}_{23}H + \bar{H}$. Noi trovammo valori anche maggiori, in media $5,9(MoO_3)$ e aggiungendo a una soluzione di $2MoO_3$ (in mmgr.) le molecole di H_2O_2 segnate in prima linea si è trovato crioscopicamente la quantità di molecole segnate nella seconda.

H_2O_2	—	0,70	1,40	1,75	2,11	2,98	3,86	4,47	5,35
moli tot.	0,368	0,52	0,58	0,74	0,84	1,57	2,28	3,02	3,98

Da queste deduciamo che il peracido $MoO_3 \cdot H_2O_2$ è polimerizzato come l'originale MoO_3 , mentre l'aumento di molecole quando l' H_2O_2 oltrepassa il rapporto 1:1 deve dipendere da parziale idrolisi e maggiore ionizzazione del $MoO_3 \cdot 2H_2O_2$ che sarebbe pure polimerizzato.

La polimerizzazione del $MoO_3 \cdot H_2O_2$ rende così conto della possibilità del tartrico di aggiungere fino a $4MoO_4$, come quella del MoO_3 spiega la esistenza di $C_4H_6O_6 \cdot 3MoO_3$; e allora abbiamo voluto provare come si comporti l'acido molibdico ottenibile da $MoO_4(CH_3)_2$ che è, secondo Rosenheim (*), a molecola semplice.

Aggiungendo quantità crescenti di H_2O_2 a 3,62 mmgr.-mol. di questo acido si sono ottenuti questi risultati:

H_2O_2	—	1,80	4,05	6,75	9,00
moli tot.	6,90	7,11	7,96	10,22	12,54

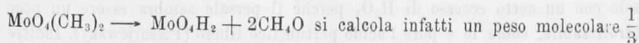
Il risultato è simile a quello ottenuto col molibdico giallo: addizione quantitativa sino al rapporto 1:1, e più oltre aumento di molecole per idrolisi e forse aumentata ionizzazione; anche il colore è simile, giallo vivo per $MoO_3 \cdot H_2O_2$ e citrino per $MoO_3 \cdot 2H_2O_2$. Si è allora esaminato polarimetricamente l'effetto di quantità crescenti di questo peracido $MoO_3 \cdot H_2O_2$ su l'acido tarttrico, a due diverse concentrazioni di quest'ultimo (0,408 e 0,204 %):

MoO_4	1	2	3	4	5	6
$[\alpha]_D$ (I)	174°	223°	316°	375°	424°	420°
$[\alpha]$ (II)	196°	223°	296°	389°	524°	531°

Si vede dunque che anche qui si aggiungono molte molecole di MoO_3 ,

(*) Z. anorg. Ch., 37, (324).

e anzi, più che per il peracido del molibdico giallo (5 contro 4); e senza dubbio addizionabilità simile si troverà nel sistema acido tartarico + molibdato di metile (senza H_2O_2) di cui, per scarsità di tempo, abbiamo potuto esaminare solo due miscele (tartarico: $MoO_3 = 1:1$ e $1:4$) ottenendo per $[\alpha]_D$ i valori rispettivi di $270^\circ,6$ e 474° a 22° . Tutto ciò si concilia male colla monomolecolarità di questo acido asserita dal Rosenheim; ma è da notare che essa non risulta affatto dalle sue misure. Per una decomposizione



del teorico, e in generale $\frac{n}{2n+1}$ per la decomposizione $n MoO_4(CH_3)_2 \rightarrow (MoO_3)_n + 2nCH_4O$, anche trascurando la ionizzazione. Rosenheim trovò circa $\frac{1}{2}$, onde occorre dedurne un peso molecolare assai elevato che la composizione oscillante del « molibdato di metile » non permette pel momento di precisare.

Altre esperienze ancora sono state fatte relativamente al solfato di molibdeno o acido molibdosolfurico sulla cui costituzione mancano ancora studi precisi. Aggiungendo a 4,74 millimoli di acido molibdico giallo quantità variabili di H_2SO_4 si è trovato il numero di molecole sottosegnato, subito (I) e dopo due giorni (II):

H_2SO_4	—	1,50	3,00	4,51	6,01
moli tot. (I)	0,78	3,81	6,47	9,32	—
moli tot. (II)	—	3,47	—	—	10,45

Analoghe esperienze si sono fatte con 4,40 millimoli di acido molibdico da $MoO_4(CH_3)_2$, e solforico in quantità variabile, ottenendo questi risultati (dopo due giorni di conservazione):

H_2SO_4	—	1,10	2,20	4,40
moli tot.	7,07	9,10	11,35	15,33

Questi numeri sono interessanti in quanto ci mostrano che con ambedue gli acidi molibdici il numero di molecole è assai minore di quello che spetterebbe al solforico solo, e che quindi un composto fra SO_3 e MoO_3 continua a sussistere anche in soluzione; ulteriori ricerche poi decideranno se si tratti di una scomparsa di H^- ioni a spese del MoO_3 che funzionerebbe da catione, ovvero se anche l'acido molibdosolfurico sia polimerizzato, e fino a che punto. L'esame crioscopico dei miscugli di H_2O_2 con acido molibdosolfurico non fornisce, esso solo, risultati sicuri, in quanto che l'aggiunta di H_2O_2 provoca un aumento nel numero di molecole, di circa 0,5 per ogni H_2O_2 , di dubbio significato. Peraltro anche in questo i due acidi molibdici si comportano similmente.

Tutti questi ultimi risultati aprono un nuovo campo di ricerche; si tratta infatti di esaminare, con questi ed altri metodi fisico-chimici, la formazione di complessi da parte dei due acidi molibdicici, e le loro relazioni vicendevoli. Sono avviate ricerche in proposito in questo laboratorio.

Va pure ricordato che ugualmente fruttuose ci promettono di riuscire ricerche simili sui tungstatartrati. Il $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{WO}_3$ per aggiunta di H_2O_2 cambia il suo potere rotatorio da $+285^\circ$ a $+223^\circ$, valore che raggiunge solo con un certo eccesso di H_2O_2 perchè il persale sembra essere un poco idrolizzabile, come lo è pure l'acido pertungstico libero (Pissarjewsky). Inoltre la decomposizione catalitica è assai meno vivace che col molibdotartrato, e ciò pure concorda con quanto ha trovato il Brode sulle accelerazioni catalitiche della reazione $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI}$.

Chimica. — *Sul peso molecolare del Selenio in soluzione* (1).
Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

1. Nella prima Nota sullo stesso argomento (2) io riferivo il risultato di alcune determinazioni del peso molecolare del selenio sciolto in iodio e, valendomi del fatto che i due elementi non formano per fusione reciproca alcun composto e non sono nemmeno parzialmente isomorfi, concludevo dagli abbassamenti osservati che il peso molecolare del selenio in soluzione nell'iodio corrisponde alla molecola Se_2 .

Inoltre, ricordando che misure precedenti di Beckmann in ioduro di metilene (3) e in fosforo (4) avevano invece condotto a grandezze molecolari dell'ordine Se_8 , facevo notare come il comportamento del selenio fosse diverso da quello dello zolfo la cui molecola è egualmente complessa in tutti i solventi considerati e mi riservavo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza delle mie osservazioni.

Dopo di aver studiato le proprietà dell'iodio come solvente crioscopico (5) e corretta la costante d'abbassamento molecolare proposta da Timmermans (6) riprendo l'esame del sistema selenio-iodio sia per verificare i primi risultati sperimentali sia per esaminare il valore di argomenti addotti ultimamente a sostegno della esistenza di ioduri di selenio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto dal prof. G. Plancher.

(2) Rend. Acc. Lincei, XVII, 2° sem., pag. 389 (1908).

(3) Z. physik. Chem., 42, pag. 853 (1903).

(4) Z. physik. Chem., 22, pag. 614 (1897).

(5) Questo studio verrà pubblicato fra poco.

(6) Journ. de Chimie Phys., 4, pag. 170 (1906).