

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Fisica. — *Sulla sede della forza elettromotrice delle coppie voltaiche*. Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Chimica. — *Ricerche sulla stricnina e brucina*. Nota II di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sui complessi dell'acido molibdico* ⁽¹⁾. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente ⁽²⁾ furono riassunti alcuni risultati ottenuti dallo studio dell'azione dell' H_2O_2 sui sali complessi dell'acido molibdico, studi che sono stati più estesamente esposti in due Memorie separate nella Gazzetta Chimica di quest'anno.

Da essi è risultato, fra l'altro, che anche l'idrato bianco, MoO_3, H_2O (il quale, come ha dimostrato il Rosenheim, deve considerarsi come un vero isomero dell'acido giallo, $MoO_3, 2H_2O$, che continua a sussistere come tale anche in soluzione, almeno per un certo tempo), è polimerizzato come questo ultimo, e gode di proprietà assai simili. Ne è risultato quindi l'ovvio problema di indagare il comportamento comparativo dei due acidi, specie per quanto si riferisce alla formazione di acidi complessi; e nella presente Nota riferisco quanto è finora risultato dalla continuazione degli studi su tale argomento ⁽³⁾.

I metodi di indagine che più fruttuosamente sono stati adoperati sinora, consistono nell'esame crioscopico delle varie soluzioni, che, opportunamente condotto, può fornire buoni indizi sui complessi che vi si formano, e nello esame polarimetrico dei miscugli di acido tartrico attivo con acido molibdico, isolato o in forma di acido complesso. Questo ultimo esame è soprattutto adatto a fornire indizi sulla isomeria di soluzioni di uguale composizione greggia, ma preparate con metodi diversi, e sulla diversa ripartizione dell'acido molibdico fra l'acido tartrico e un altro, capace pure di dare complessi col primo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della Università di Roma.

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, 18, 2° sem., 259-264.

⁽³⁾ Questi ed altri risultati sono stati presentati come tesi di laurea in questo istituto sin dallo scorso luglio dai signori Merini e Paternesi.

Un simile metodo di indagine, per dare risultati attendibili, presuppone, come è ovvio, una conoscenza sufficientemente esatta del potere rotatorio delle diverse miscele di acido molibdico e tartrico. In realtà, questo non può ancora dirsi il caso, nonostante i numerosi studi che si posseggono sull'argomento, principalmente perchè il più degli autori, seguendo l'esempio dato dal Gernez, continuano ad esaminare l'attività ottica di miscugli di *acido tartrico con molibdati alcalini*, dove i fenomeni sono inutilmente complicati dal fatto che, variando le proporzioni dei componenti principali, varia pure l'acidità della soluzione, e varia quindi, in modo mal controllabile, il grado di ionizzazione delle molecole attive, che sul potere rotatorio ha tanta influenza.

Così, ad esempio, non è ancora risolta la seguente questione. I tartrati alcalini addizionano facilmente l'acido molibdico sino al rapporto $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, MoO_3 , ma non oltre: il composto $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 2MoO_3 , che purtuttavia si conosce, può ottenersi solo per via indiretta, da bimolibdato e acido tartrico, mentre composti più ricchi in MoO_3 sembrano impossibili a prepararsi. Invece l'acido tartrico, per aggiunta di soluzione di acido molibdico, aumenta il suo potere rotatorio sino a un limite, raggiunto pel rapporto $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; 3MoO_3 . Si tratta realmente, come appare più ovvio, della formazione di un acido di questo genere, di cui non sarebbero stabili i sali; ovvero quel limite è dovuto a qualche altra causa: per esempio, ad una influenza degli H-ioni contenuti nell'acido molibdico aggiunto in eccesso? Per risolvere tale questione, si è perciò provato ad aggiungere a una data miscela di acido molibdico e tartrico un altro acido, estraneo e tale che non ci fosse da temere la formazione di complessi, e si è scelto l'acido acetico, come tipo di acido debole, e il cloridrico come acido forte. Operando su miscugli dove l'acido tartrico aveva la concentrazione costante di 0,33 %, si sono avuti i seguenti risultati (¹):

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, MoO_3	$[\alpha]_D = 281^\circ - 1^\circ,90 (t - 10^\circ)$
" " + 14 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	" 288° - 0°,65 (t - 10°)
" " + 28 "	" 277° - 2°,0 (t - 10°)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, MoO_3 + HCl	$(\alpha)_D = 258^\circ - 2^\circ,3 (t - 10^\circ)$
" " + 2 HCl	" 245° - 1°,8 (t - 10°)
" " + 4 HCl	" 248° - 5°,3 (t - 10°)

I numeri mostrano che le aggiunte influenzano realmente le attività del miscuglio, ma in senso inverso a quello operato dall' MoO_3 , poichè l'abbassano invece di aumentarla. Considerando che l'attività dei molibdotartrati è assai

(¹) Le determinazioni furono eseguite con un eccellente polarimetro di Schmidt e Haensch, che dava i centesimi di grado, e per ogni soluzione si sono eseguite due determinazioni a temperature differenti di una diecina di gradi, in modo da averne anche il coefficiente di temperatura, per temperature intorno all'ordinaria. I valori sono riferiti alla temperatura di 10°, per uniformità.

maggiore di quella del molibdotartrico, meno ionizzato, si può arguire che nel caso nostro tale variazione sia dovuta appunto a una retrocessione della ionizzazione; e infatti essa è più forte coll'acido cloridrico che non coll'acetico; e inoltre, coll'aumentare della quantità di HCl, la polarizzazione tende a un limite, mentre se si formasse un complesso, l'acido $\text{MoO}_2\text{Cl}_3\text{H}$ che infatti esiste nelle soluzioni concentratissime (1), dovrebbe aver luogo l'opposto. Del resto, anche gli studi di Rimbach (2) portano a escludere che in queste condizioni si formino complessi; e oltre a ciò, le misure più oltre riportate mostrano che l'acido tartrico può togliere l'acido molibdico anche da complessi abbastanza stabili, come son quelli coll'acido iodico.

Se ne conclude quindi che l'azione esaltante delle aggiunte successive di acido molibdico sull'attività dell'acido molibdotartrico, è sicuramente specifica, ossia dovuta a composti che si formano tra loro.

Accertato ciò, si è voluto esaminare polarimetricamente se anche l'acido molibdico giallo allo stato di soluzione sia incapace di aggiungersi ai tartrati alcalini oltre il rapporto 1:1 (poichè il Rosenheim ha solo constatato la insolubilità dell'acido cristallizzato nei tartrati oltre questa proporzione), e si sono determinati i poteri rotatorii delle seguenti soluzioni, dove la concentrazione riferita all'acido tartrico era in ogni caso 0,33 % v.

Tartrato sodico + 2MoO ₃	Tartrato sodico + 3MoO ₃	Tartrato sodico + 4MoO ₃
I (α) _D = 471° - 4°,4 (t-10°)	(α) _D = 458° - 3°,2 (t-10°)	(α) _D = 447° - 4°,9 (t-10°)
II " = 479° - 3°,8 (t-10°)	" = 444° - 4°,3 (t-10°)	" = 466° - 5°,0 (t-10°)

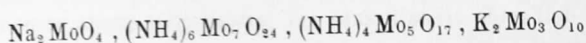
I valori sotto I rappresentano le polarizzazioni immediate, quelli sotto II le polarizzazioni ripetute dopo due mesi sulle soluzioni conservate con cloroformio, e le divergenze sono abbastanza piccole, poichè non superano il 5 %, mostrando così che, almeno dentro un tempo finito, non varia lo stato stabilitosi fin da principio. Inoltre il potere rotatorio non cresce, ma piuttosto cala, col crescere della quantità di acido molibdico (3); e ciò già porterebbe a escludere la formazione di polimolibdotartrati, poichè il potere rotatorio degli acidi molibdotartrici cresce, invece, col crescere delle molecole MoO₃: supposizione, questa, che nel caso attuale diventa certezza pel fatto che Rosenheim ha trovato un (α)_D di circa 600° pel bimolibdotartrato ottenuto per via indiretta. Occorre perciò concludere che in queste soluzioni l'acido molibdico aggiunto non abbia alcuna tendenza ad aggiungersi al monolibdotartrato, ma rimanga libero; ciò che concorda anche col diminuire di (α)_D per le aggiunte di acido molibdico, il quale deve dar luogo alla liberazione di una certa quantità di acido monolibdotartrico, meno ionizzato dei suoi sali.

(1) Weinland, Z. anorg. Chem., 44, 90.

(2) Z. anorg. Chem., 52, 399.

(3) Ciò vale soprattutto per le soluzioni appena preparate.

Questi fenomeni costituiscono un caso, raro in chimica inorganica quanto è comune in organica, di una soluzione che, pur avendo la stessa composizione greggia, mostra proprietà durevolmente diverse a seconda del modo di preparazione. La *univocità* delle soluzioni inorganiche è determinata, come è noto, dalla loro ionizzazione, che non fa difetto neppure nella soluzione in questione: se, non ostante ciò, essa non basta a far assumere loro un medesimo stato finale, la causa deve probabilmente ricercarsene in quelle proprietà colloidali dell'acido molibdico che sono state recentemente messe in luce da L. Woehler (1): le soluzioni colloidali manifestano infatti una reattività assai minore nelle soluzioni vere, come fu posto in chiaro sino dal 1903 nel caso del CaFl_2 (2). Naturalmente, non è da escludere una vera e propria isomeria fra gli acidi molibdici di diversa provenienza: onde, per accertarlo, sono stati polarizzati miscugli di acido tartrico e molibdico in quantità equivalenti, quest'ultimo ottenuto da vari tipi di molibdati alcalini per aggiunta della quantità di acido cloridrico necessaria per neutralizzarne la base. Sono stati esaminati così i sali



e si è trovato che le soluzioni concentrate (3,75 % v. rispetto all'acido tartrico) presentano una certa differenza tra loro $[\alpha]_D = 326^\circ$ a 350° , la quale peraltro si attenua per diluizione (concentraz. = 0,33 % vol.) ove si ha $[\alpha]_D = 315^\circ$ a 306° . I risultati perciò non parlano a favore di una isomeria fra gli acidi molibdici ottenuti a questo modo, e le divergenze devono piuttosto interpretarsi come dovute ai vari cloruri venuti a formarsi nella soluzione.

Tutto quel che si è trovato per l'acido monomolibdotartrico può estendersi anche ai polimolibdoacidi, come lo han mostrato misure fatte col miscuglio $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6, 3\text{MoO}_3$, che si è preparato dai due acidi liberi (I), da molibdato sodico + HCl, (II), e che si è anche addizionato di un eccesso (4 mol.) di HCl (III). Avendo l'acido tartrico la conc. costante 0,33 % v., si trovò infatti:

(I)	$(\alpha)_D = 528^\circ - 6^\circ,7 (t - 10^\circ)$
(II)	" = $520^\circ - 6^\circ,9 (t - 10^\circ)$
(III)	" = $521^\circ - 5^\circ,7 (t - 10^\circ)$

La questione dell'addizionabilità dell'acido molibdico ai tartrati alcalini è stata esaminata anche crioscopicamente, determinando come varia il numero di molecole in una soluzione di acido molibdico addizionata di quantità crescente di tartrato sodico, determinando pure, comparativamente, il numero di molecole che lo stesso tartrato fornisce in acqua pura: le moli di MoO_3 erano 2.74.

(1) Z. Echl., 16, 693-697.

(2) Paternò e Mazzucchelli, Rend. Accad. Lincei, 12, 1° sem, 420-428.

Mol. $C_4H_6O_6Na_2$ aggiunte	Mol. trovate: in pres. di MoO_3	Mol. in acqua pura
—	0,474	—
0,504	1,16	—
1,008	1,79	2,53
1,512	1,99	—
2,016	2,00	5,00
2,520	2,02	—

Gli aumenti nel numero di molecole sono, non rigorosamente, ma all'incirca proporzionali alle quantità analitiche di tartrato alcalino, mostrando così che tutte subiscono la stessa trasformazione (e cioè, in monolibdotartrato); ma il massimo significato spetta ai numeri dell'ultima soluzione, dove sono raggiunti all'incirca i rapporti stechiometrici del monosale, e dove la crioscopia rivela un numero di molecole perfino minore di quelle del tartrato. Qualora si rifletta che il molibdotartrato è un sale molto ionizzato, come vuole l'analogia con tutti gli altri sali bibasici alcalini, e come, per di più, risulta dalle misure di conducibilità del Grossmann, si vede che la sola spiegazione possibile sta nell'ammettere che il gruppo $C_4H_4O_6$, MoO_3 (molecola neutra ed anione) sia notevolmente polimerizzato, come già si è trovato pel gruppo IO_3 , MoO_3 (1).

E si noti che la stessa conclusione può dedursi dalle misure crioscopiche del Quinet (2) che ha trovato crioscopicamente una concentrazione 0,0973 molare per una soluzione di monolibdotartrato sodico 0,1666 molare (3).

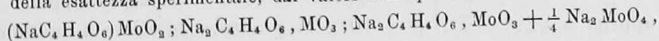
Occorre perciò ammettere che questa tendenza a polimerizzarsi dei molibdoacidi, anche a formula semplice, sia assai più diffusa di quanto si riteneva sinora (4). Ciò, tuttavia, non può erigersi a regola generale, e il molibdosalato sodico, per esempio, possiede invece un peso molecolare normale; come, mostrano le seguenti misure crioscopiche su l' $Na_2C_2O_4$ in presenza di 2,24 mol. di MoO_3 e in acqua pura.

Mol. $Na_2C_2O_4$ aggiunte	Mol. trovate: in pres. di MoO_3	Mol. in acqua pura
—	0,44	—
0,4	0,44	—
0,8	1,85	1,98
1,2	2,73	—
1,6	3,71	3,90
2,0	4,70	—

(1) Mazzucchelli e Zangrilli, Gazz. chim. ital., 40, 2, 64.

(2) Comptes rendus, 147, 204-205.

(3) Quel risultato del Quinet è anche controllato dai valori che lo stesso autore ha ottenuto per miscugli di acido tartarico con quantità di molibdato sodico minori o maggiori del rapporto voluto, i quali tutti possono ricalcolarsi con buona concordanza, dentro i limiti della esattezza sperimentale, dai valori corrispondenti alle soluzioni di:



mediante la regola di società.

(4) Ciò forse permetterà di spiegare, in un caso analogo, quella singolare addizionabilità del molibdato sodico al molibdomalato, che è stata recentemente studiata dal Grossmann (Z. phys. Chem., 56, 585-590) e che sarebbe quindi dovuta a una tendenza di polimerizzazione che si manifesta fra molecole eterogenee, anziché fra omogenee.

In applicazione dei concetti sopra esposti, si è esaminata la capacità dell'acido molibdico bianco di addizionarsi al tartrico, polarizzando una soluzione di quest'ultimo alla concentrazione costante di 0,33 % v. in presenza di quantità crescenti di soluzione di molibdato di metile, dove, secondo il Rosenheim, è contenuto l'acido bianco. Eccone i risultati:

$C_4H_6O_6 + MoO_3$;	$(\alpha) = 289^\circ - 1^{\circ},8$	$(t - 10^\circ)$
• + 2MoO ₃	•	= 438° - 5°,15	(t - 10°)
• + 3MoO ₃	•	= 462° - 6°,1	(t - 10°)
• + 4MoO ₃	•	= 484° - 6°,1	(t - 10°)
• + 5MoO ₃	•	= 496° - 6°,1	(t - 10°)
• + 6MoO ₃	•	= 496° - 6°,1	(t - 10°)

Se ne deduce che anche l'acido molibdico bianco possiede una spiccata addizionabilità al tartrico, come il giallo, ma fino a un limite diverso, e cioè sino al rapporto 1:5, mentre l'altro giunge solo al rapporto 1:3. È notevole pure che i poteri rotatorii dei singoli miscugli dell'acido bianco sono diversi (inferiori) da quelli dell'acido giallo, quali sono stati determinati dal Rosenheim (1).

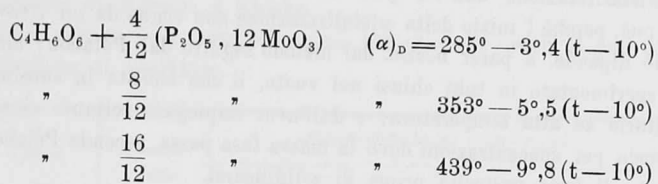
Infine si è cominciato a studiare polarimetricamente la ripartizione dell'acido molibdico fra il tartrico ed altri acidi capaci di formare con esso complessi, in vista dello scopo di determinare, dai valori limiti, se l'acido contenuto nei vari complessi sia del tipo bianco o del giallo. Non è ancora certo se la complicatezza degli equilibri che devono stabilirsi nelle soluzioni miste consentirà di trarre conclusioni sicure in proposito; ma già si è ottenuto qualche risultato di ordine generale e degno di nota.

Come caso più semplice, si è studiato anzitutto l'acido iodico, il quale, come risulta dalla letteratura chimica, e anche dalle recenti determinazioni crioscopiche (2), sembra combinarsi coll'acido molibdico secondo un solo rapporto. Si è trovato così che, anche in presenza di un certo eccesso di acido iodico, l'acido tartrico si appropria quasi completamente il MoO₃ fino al rapporto di equivalenti pari, mentre è necessario un notevole eccesso di MoO₃ perchè se ne legghi più di un equivalente: indizio questo che negli acidi polimolibdotartrici il primo MoO₃ è legato con energia assai maggiore dei successivi. Così il potere rotatorio del miscuglio C₄H₆O₆, 0,26 MoO₃, che è 128° - 1°,2 (t - 10°) per la conc. 1,87 % v., cala solo a 116° - 0°,4 (t - 10°) per aggiunta di 0,6 HIO₃. Così pure quando il rapporto C₄H₆O₆ : MoO₃ : HIO₃ ha il valore 1 : 1 : 2, il potere rotatorio è 260° - 1°,2 (t - 10°) e si mantiene a 244° - 3°,5 (t - 10°) pel rapporto 1 : 1 : 3, mentre pel rapporto 1 : 3 : 6 arriva appena a 328° - 7°,7 (t - 10°), cioè ancora inferiore a quello che secondo il Rosenheim spetta al miscuglio C₄H₆O₆, 2MoO₃. Analoghi risultati

(1) Ber., 33, 718.

(2) Mazzucchelli e Zangrilli, Gazz. chim., 40, 2, 63.

si sono avuti per l'azione dell'acido tartrico sul fosfomolibdico (prodotto di Kahlbaum: la soluzione fu polarizzata appena preparata), di cui riportiamo qui una serie di misure.



Studi in questa direzione proseguono nel nostro laboratorio.

Chimica. — *I tellururi d'oro* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLINI e E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle ricerche iniziate in una Nota pubblicata su questi Rendic., vol. XIX, 2° sem., pag. 415, abbiamo ripetuto lo studio del comportamento alla fusione dei due elementi tellurio e oro, studio che venne già eseguito da K. Rose ⁽²⁾ e dal Pélabon ⁽³⁾.

La ripetizione di tale ricerca era per noi necessaria, perchè dovendo studiare il sistema ternario Te, Ag, Au, occorreva, per avere dati esattamente confrontabili, conoscere l'andamento dei sistemi binari con lo stesso materiale e metodo di esperienza da noi impiegato.

Le due ricerche di Rose e Pélabon conducono allo stesso risultato: cioè fra oro e tellurio si forma un solo composto AuTe₂. I dati principali trovati dai due autori sono riportati nella seguente tabella:

	ROSE		PÉLABON	
	t	atomi % Au	t	atomi % Au
Te	440°	—	452°	—
Te + AuTe ₂ (eutectico) . . .	397	14.3	415 (405)	11.3
AuTe ₂	452	33.3	472	33.3
Au + AuTe ₂ (eutectico) . . .	432	50	452	45.1
Au	1064	100	1065	100

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ K. Rose, *The alloys of Gold and Tellurium*. Trans. Inst. Min. Metall. Brit. 17, pag. 285 (1907-1908). L'indicazione di questa Nota di K. Rose noi l'abbiamo rinvenuta in uno studio sui tellururi di V. Lenher (Chem. News. 101, 149 (1910)); mentre che non è riportata, nè sui C. B. di Berlino, nè sui Bulletin della S. ch. di Parigi, nè sul J. ch. Soc. (Abstract) di Londra.

⁽³⁾ C. R. 148, 1176 (1909).