

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Servendomi del teorema XII, dimostro che la (1), ove si ponga $g(x) = x^m$, ammette ancora soluzioni per $x > 1$; $0 < m < 1$.

Tale metodo applicato all'equazione di Volterra ci dà il nucleo risolvibile sotto la forma:

$$\frac{\sum A_r(xy) \lambda^r}{e^{\lambda h}}$$

5. Infine riesco a ricondurre, sotto certe condizioni, molti problemi funzionali ad equazioni di I specie di Fredholm, e mostro come nel caso dell'equazione (1) ciò non sia che un'ovvia estensione di quanto avviene nel caso dei sistemi di equazioni lineari.

Riduco al detto tipo sia la (1), sia le equazioni integro-differenziali considerate dal prof. Volterra (*Leçons sur les équations intégrales* ecc., pp. 139-141).

Infine fra i criteri relativi alla risolubilità di equazioni di prima specie, fo notare il seguente:

Sia $M(xy)$ un nucleo ortogonale alla $f(y)$ solamente. Allora si ha:

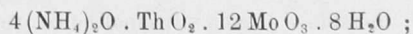
Teorema XIV. — Le soluzioni sommabili e di quadrato sommabile dell'equazione regolare

$$\int_0^1 N(xs) \varphi(s) ds = f(x)$$

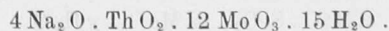
sono date dalle funzioni $\varphi(y)$ ortogonali ad $\int_0^1 M(xs) N(zy) dz$, ma non ortogonali al nucleo $N(xy)$.

Chimica. — *Torimolibdati* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Berzelius ⁽²⁾ osservò che mescolando la soluzione di un sale di torio con quella di un molibdato alcalino si forma un precipitato bianco di cui non determinò la composizione. In opportune condizioni di concentrazione e di temperatura io potei ottenere, con la stessa reazione, dei composti cristallizzati i quali oltre al torio e all'acido molibdico contengono dell'alcali. Impiegando l'eptamolibdato di ammonio si ha un composto la cui composizione può venir rappresentata dalla formula dualistica



con l'eptamolibdato di sodio si ha un composto analogo:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

⁽²⁾ I. B. Berz., 10, 98 (1829).

Questi composti sono insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti.

Se alla soluzione nitrica del composto ammonico si aggiunge del nitrato di ammonio precipita sotto forma di una polvere cristallina il composto:



Analogamente dalla soluzione nitrica del sale sodico per aggiunta di nitrato sodico precipita il composto cristallizzato

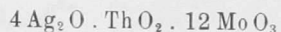


Questi due nuovi composti sono, come i primi, insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti. Dalle loro soluzioni per aggiunta del nitrato alcalino corrispondente riprecipitano inalterati.

Tanto i primi composti che i secondi non presentano la reazione caratteristica del torio con l'acido ossalico. Nelle loro soluzioni per aggiunta di acido ossalico non si produce a freddo alcun precipitato mentre è noto che l'ossalato di torio è insolubile anche negli acidi discretamente concentrati.

Ma v'ha di più. Detti composti sono solubili nelle soluzioni concentrate di acido ossalico e soltanto all'ebullizione da queste soluzioni si separa lentamente l'ossalato di torio.

Molto interessante è il comportamento di tutto e quattro questi composti con i sali di argento. Dalle loro soluzioni debolmente nitriche il nitrato di argento precipita lo stesso composto

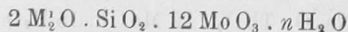


anche se si impiega la soluzione di uno di quei composti che contengono soltanto tre molecole di ossido alcalino.

Tutti questi fatti sono facilmente interpretabili ammettendo che nei composti in questione il torio faccia parte di un anione complesso e precisamente dell'anione di un acido torimolibdico ottobasico del quale i composti con quattro molecole di ossido alcalino sono sali neutri e quelli con tre molecole di ossido alcalino sali acidi.

Se ora parliamo i torimolibdati coi silicomolibdati di Parmentier ⁽¹⁾ e coi titani- e i zirconi- molibdati di Péchard ⁽²⁾ troviamo tra questi composti delle analogie perfettamente giustificate dal posto che il torio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico.

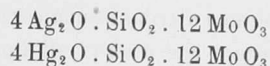
I silicomolibdati contengono, come i torimolibdati, 12 molecole di MoO_3 per una molecola di biossido e l'acido silicomolibdico come il torimolibdico è ottobasico. Veramente i silicomolibdati alcalini corrispondono alla formula generale:



⁽¹⁾ C. r., 92, 1234; 94, 213.

⁽²⁾ C. r., 117, 788.

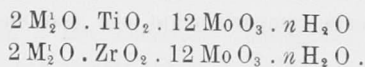
ma è noto che coi sali di argento e coi sali mercuriosi danno i composti insolubili



nei quali la basicità dell'acido appare manifesta ⁽¹⁾. I sali alcalini dell'acido silicomolibdico sono dunque sali acidi.

Il fatto che per l'acido torimolibdico si possono ottenere sali alcalini neutri è facilmente spiegabile dalla loro insolubilità in acqua per cui essi, come il silicomolibdato di argento e quello mercurioso, possono sfuggire all'idrolisi.

I titani e i zirconi molibdati contengono anch'essi per una molecola di biossido 12 mol. di anidride molibdica: i loro sali alcalini corrispondono alle formule generali:



Non è stata ancora determinata la basicità limite degli acidi da cui derivano ma è probabile che sia anch'essa uguale ad otto data la stretta analogia che esiste tra questi sali e i silicomolibdati.

Concludendo; per l'esistenza dei torimolibdati, il torio si avvicina ai primi termini del IV gruppo dai quali finora, per il suo comportamento chimico di elemento decisamente metallico, era rimasto molto lontano.

Vediamo ora quale costituzione possiamo attribuire ai torimolibdati. Nel campo vastissimo e ancora molto oscuro degli acidi complessi l'unica guida che abbiamo è la teoria di A. Miolati ⁽²⁾ che è una geniale estensione della teoria della coordinazione e della quale A. Rosenheim ⁽³⁾ ha dimostrato la validità con una serie di recenti ricerche sperimentali. Secondo Miolati negli anioni degli acidi complessi molibdici e wolframici del tipo dell'acido fosfomolibdico (eteropoliacidi di Rosenheim) attorno ad un atomo centrale (I^{vii}, Te^{vi}, P^v, As^v, Si^{iv}, Bⁱⁱⁱ) sono coordinati, in generale, sei gruppi bivalenti (MoO₄, Mo₂O₇, WO₄, W₂O₇) e la basicità dell'acido è eguale alla somma delle valenze dei gruppi coordinati meno la valenza dell'atomo centrale. I fatti stanno in buon accordo colla teoria. La basicità dell'acido perjodomolibdico che contiene l'anione I^{vii}(MoO₄)₆ è uguale a 5, quella dell'acido telluromolibdico con l'anione Te^{vi}(MoO₄)₆ è uguale a 6, quella dell'acido fosfomolibdico con l'anione P^v(M₂O₇)₆ è uguale a 7, quella del-

⁽¹⁾ W. Asch, Z. f. anorg. Ch., 28, 286 (1901); A. Rosenheim e I. Pinsker, Z. f. anorg. Ch., 70, 83 (1911).

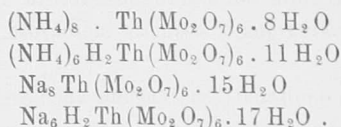
⁽²⁾ Journ. prakt. Chem., [2], 77, 419 (1908).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch. 69, 247 (1910); 70, 73 (1911); 77, 239 (1912); 79, 292 (1913); Berichte, 46, 539 (1913).

l'acido silicomolibdico con l'anione $\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$ è uguale a 8 e quell'acido borowolframico con l'anione $\text{B}^{\text{III}}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ è uguale a 9.

Ai torimolibdati noi potremo attribuire una costituzione analoga a quella dei silicomolibdati e ammettere che attorno all'atomo di torio siano coordinati sei gruppi Mo_2O_7 . L'acido torimolibdico deve essere secondo la teoria, ottobasico, come è infatti.

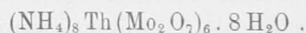
Per rappresentare i torimolibdati invece delle formule dualistiche su riportate potremo quindi, in base alla teoria di A. Miolati, impiegare le formule seguenti:



Da esse risulta più chiaro il rapporto tra sali neutri e sali acidi e viene giustificato l'eguale comportamento che essi manifestano coi sali di argento.

PARTE SPERIMENTALE.

Torimolibdato neutro di ammonio.



A 250 cc. di una soluzione al 30 % di eptamolibdato di ammonio vennero aggiunti gr. 10 di solfato anidro di torio sciolti a freddo in 200 cc. di acqua. Si formò un precipitato bianco amorfo.

Scaldando all'ebullizione in capsula di porcellana il precipitato in seno al liquido cambiò d'aspetto; divenne pesante, polveroso. Esaminato al microscopio si mostrò costituito di particelle amorfe e di cristalli aghiformi. Si continuò il riscaldamento finchè il precipitato non apparve al microscopio completamente cristallino. Venne allora separato per filtrazione alla pompa, lavato con soluzione di nitrato di ammonio poi con alcool e infine lasciato seccare all'aria su carta da filtro.

L'analisi del torimolibdato di ammonio non presentò difficoltà speciali. La separazione del torio dall'acido molibdico venne eseguita col mio metodo all'acido ossalico che fu già descritto a proposito di altri molibdati complessi di terre rare ⁽¹⁾.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

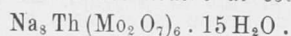
| | Calcolato per | Trovato |
|------------------------------------|--|-----------------------|
| | $\text{NH}_4)_8 \text{Th}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | |
| Th O ₂ | 11,27 | 11,30 — 10,93 — 11,40 |
| Mo O ₃ | 73,69 | 73,77 |
| N | 4,78 | 4,66 — 4,78 |
| NH ₃ + H ₂ O | 15,04 | 14,70 |

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, I, 543, 1908.

Comportamento col nitrato di argento. — Se ad una soluzione debolmente nitrica di torimolibdato neutro di ammonio si aggiunge nitrato di argento in eccesso si ha un precipitato bianco. Il liquido sovrastante contiene appena tracce di torio e di acido molibdico. Si determinò quanto argento viene fissato da una quantità nota di torimolibdato trattando questo in soluzione nitrica con un eccesso di soluzione $\frac{n}{20}$ di nitrato di argento e titolando l'eccesso.

gr. 0,4636 di torimolibdato consumarono cc. 30,6 della soluzione di nitrato di argento: da ciò si calcola per una molecola di torimolibdato neutro di ammonio atomi 7,7 di argento.

Torimolibdato neutro di sodio.

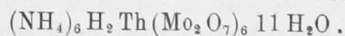


Si preparò come il sale ammonico impiegando eptamolibdato di sodio e solfato di torio. È una polvere bianca cristallina costituita di aghetti microscopici.

| | Calcolato | Trovato |
|-------------------|-----------|---------------|
| Th O ₂ | 10,53 | 10,45 — 10,56 |
| Na | 7,31 | 7,34 |
| H ₂ O | 10,76 | 10,47 |

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5020 di torimolibdato neutro di sodio consumarono cc. 31,7 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di Ag NO₃ da cui si calcola che una molecola di torimolibdato di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato acido di ammonio.



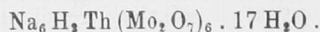
Si prepara aggiungendo alla soluzione nitrica o cloridrica del torimolibdato di ammonio una soluzione di nitrato o solfato o cloruro di ammonio concentrata.

Polvere cristallina pesante: quando si forma lentamente è costituita di prismi microscopici.

| | Calcolato | Trovato |
|------------------------------------|-----------|---------|
| Th O ₂ | 11,18 | 11,23 |
| Mo O ₃ | 73,07 | 73,24 |
| N | 3,55 | 3,34 |
| NH ₃ + H ₂ O | 15,77 | 15,37 |

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5088 di sostanza consumarono cc. 34 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di AgNO_3 , da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di ammonio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato acido di sodio.

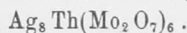


Si prepara come il composto precedente al quale rassomiglia anche nell'aspetto.

| | Calcolato | Trovato |
|----------------------|-----------|-----------------------|
| ThO_2 | 10,57 | 10,92 — 10,89 — 10,36 |
| H_2O | 12,95 | 13,25 |

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5014 consumarono cc. 31,6 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di AgNO_3 da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato di argento.



Precipitato bianco polveroso; un po' solubile nell'acido nitrico, quasi completamente insolubile in presenza di un eccesso di nitrato di argento.

Nel prodotto seccato in stufa a 120° vennero determinati il torio e l'argento.

| | Calcolato | Trovato |
|----------------|-----------|---------|
| ThO_2 | 9,05 | 8,78 |
| Ag | 29,56 | 29,1 |

Reazioni caratteristiche dei torimolibdati.

Le soluzioni dei torimolibdati alcalini negli acidi diluiti danno le seguenti reazioni:

coi sali di potassio, rubidio, cesio, calcio e stronzio, precipitato bianco cristallino;

coi sali di bario, piombo, tallio, mercurio (Hg'' e Hg') precipitato bianco amorfo;

coi sali di magnesio e zinco nessun precipitato;

coi sali di cadmio (in soluzione concentrata) precipitato cristallino;

coi sali di anilina (in soluzione concentrata) si ha formazione di un composto cristallizzato in laminette lucenti che per un atomo di torio contiene sei atomi di azoto e che quindi è probabilmente torimolibdato acido di anilina.