

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

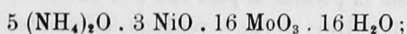
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

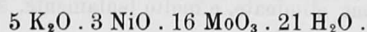
Chimica. — *Nichelomolibdati* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

In continuazione delle mie ricerche sui molibdati complessi aventi come atomo centrale un elemento positivo (3), ho ripreso in esame alcuni composti del nickel coll'acido molibdico, descritti da R. D. Hall (4).

Questo autore, facendo reagire in soluzione e a caldo il solfato di nickel col paramolibdato di ammonio, ottenne una sostanza cristallina alla quale attribuì la formula



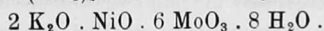
e impiegando paramolibdato potassico, ottenne il composto corrispondente:



Io ho preparato questi composti secondo le indicazioni di Hall; e ne ho eseguito l'analisi con speciale riguardo al dosamento del nickel, perchè ho constatato che la separazione del nickel dal molibdeno, con un solo trattamento, non è mai quantitativa.

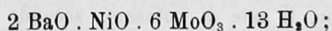
Dalle mie analisi risulta che le percentuali trovate da R. D. Hall per il nickel hanno l'errore in più di quasi un'unità: e quest'errore falsa i rapporti  $\frac{\text{nickel}}{\text{alcali}}$  e  $\frac{\text{nickel}}{\text{molibdeno}}$ .

Le formule da attribuirsi ai composti di Hall sono, secondo i miei risultati, le seguenti:

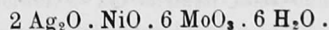


Secondo R. D. Hall questi composti sono semplici sali doppi. Contro tale modo di considerarli sta, anzi tutto, il loro colore che è azzurro e non verde come quello dei comuni sali di nickel.

Inoltre io ho constatato che, per trattamento con un sale di bario, essi danno il composto



e con un sale di argento il composto



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

(2) Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1914.

(3) Rendiconti Accad. Lincei, 1908, I, 460; 1911, I, 18; 1913 I, 781; 1914, I, 228-208.

(4) J. Am. Chem. Soc., 29, 730 (1907).

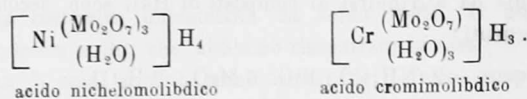
Ciò prova che in tutti questi composti esiste un anione complesso, il quale resta inalterato nei doppi scambi e del quale fa parte il nickel insieme con l'acido molibdico.

Con l'esistenza di un complesso nichelomolibdico sta in accordo anche il seguente fatto da me osservato. Dalle soluzioni dei nichelomolibdati in acidi diluiti (in acqua sono assai poco solubili), per aggiunta di cloruro potassico in eccesso, precipita allo stato cristallino il nichelomolibdato di potassio e, per aggiunta di cloruro ammonico, precipita il nichelomolibdato di ammonio.

Allo scopo di chiarire la costituzione dei nichelomolibdati ho determinato per il sale di potassio la perdita di peso che esso subisce a diverse temperature tra 100° e 180°. Tra 100° e 125° vengono eliminate cinque molecole di acqua. Da 125° a 155° non si ha diminuzione di peso. Le ultime tre molecole di acqua vengono eliminate, e molto lentamente, soltanto sopra i 155°; e allora il sale diventa giallo.

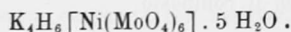
Esistono dunque nel composto tre molecole di acqua più fortemente unite delle altre; verosimilmente, acqua di costituzione. A mio parere, si può interpretare in due modi come quest'acqua faccia parte del complesso.

Si può ammettere che i nichelomolibdati siano sali neutri di un acido nichelomolibdico tetrabasco, appartenente alla categoria dei composti che Werner chiama acidi metallici complessi e avente una formola analoga a quella che Werner <sup>(1)</sup> attribuisce ai complessi dell'acido molibdico coll'alluminio e col ferro e il cromo trivalenti.



Ma è possibile anche un'altra interpretazione.

I nichelomolibdati possono venir considerati come eteropolisali nel senso di A. Rosenheim <sup>(2)</sup>; e si può far derivare l'acido nichelomolibdico, secondo la teoria di A. Miolati <sup>(3)</sup> sugli acidi complessi, da un idrato  $\text{H}_{10}\text{NiO}_6$  per sostituzione dei sei atomi di ossigeno con sei radicali  $\text{MoO}_4$ . L'acido nichelomolibdico sarebbe, così, decabasco; e i nichelomolibdati su ricordati sarebbero sali acidi. Per esempio, il sale di potassio, secondo questa interpretazione, avrebbe la formola



Per decidere tra le due interpretazioni, che si equivalgono nel richiedere tre molecole di acqua di costituzione, bisognava stabilire se l'acido nichelo-

<sup>(1)</sup> Neure Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, 1913, pag. 143.

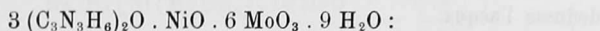
<sup>(2)</sup> Z. f. anorg. Chem., 69<sub>445</sub> (1910).

<sup>(3)</sup> Journ. f. prakt. Chem., [2] 77<sub>419</sub> (1908).

molibdico fosse soltanto tetrabasico o se, non piuttosto potesse manifestare una basicità superiore.

A tal uopo ho preparato il nichelomolibdato di guanidina. Dalle ricerche di A. Rosenheim (1) risulta che gli eteropoliacidi rivelano nei sali colla guanidina la loro basicità limite o almeno una basicità superiore a quella che dimostrano nei comuni sali alcalini. Per esempio, l'acido fosfomolibdico, che sembra tribasico nel sale di ammonio, risulta eptabasico, come richiede la teoria di Miolati, nel sale di guanidina.

L'analisi del nichelomolibdato di guanidina mi diede risultati concordanti colla formula

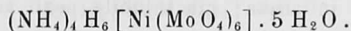


ossia l'acido nichelomolibdico rivela in questo composto una basicità uguale a sei.

L'esistenza di un nichelomolibdato contenente sei molecole di guanidina non è nè prevista nè spiegata dalla prima formula proposta per l'acido nichelomolibdico. È quindi preferibile di considerare i nichelomolibdati come sali acidi di un eteropoliacido decabasico. Ricerche analoghe a quelle descritte in questa Nota sto eseguendo sui cuprimolibdati e sui palladomolibdati.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Nichelomolibdato di ammonio.*



Gr. 50 di paramolibdato di ammonio vennero sciolti a caldo in 100 cc. di acqua; e alla soluzione bollente si aggiunsero gr. 5 di solfato di nickel idrato sciolti in 20 cc. di acqua.

Si forma tosto un abbondante precipitato cristallino azzuro che viene separato per filtrazione alla pompa e lavato con acqua fredda e poi con alcool. Il nickel venne dosato, in questo prodotto, con due metodi diversi che diedero risultati concordanti.

Il primo metodo consiste nel trattare la sostanza, sciolta in acido solforico diluito, con potassa caustica e bromo; raccogliere e lavare l'ossido idrato nichelico, poi discioglierlo in acido solforico diluito; saturare la soluzione con idrogeno solforato, e nel filtrato, dopo ebullizione, precipitare il nickel con potassa e bromo; calcinare l'ossido idrato nichelico e ridurlo in corrente di idrogeno. Il nickel così ottenuto contiene appena tracce di silice ed è esente da molibdeno. Secondo l'altro metodo, si scaldò la sostanza, contenuta in una navicella di porcellana, dapprima in corrente di ossigeno per

(1) Z. f. anorg. Chem., 70<sup>o</sup> (1911).

eliminare l'acqua e l'ammoniaca, poi in corrente di acido cloridrico g<sup>azoso</sup>. Quasi tutto l'acido molibdico <sup>(1)</sup> viene così eliminato sotto forma del composto volatile  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ . Si riprese con acido solforico diluito il residuo contenuto nella navicella e costituito quasi esclusivamente da cloruro di nickel anidro; si eliminarono le ultime tracce di molibdeno con idrogeno solforato sotto pressione; e nel filtrato, previa aggiunta di ammoniaca e ossalato di ammonio, si separò il nickel per via elettrolitica.

Nel nichelomolibdato di ammonio si determinò inoltre l'ammoniaca e il residuo alla calcinazione. Dal residuo, detraendo l'ossido [di nickel, si dedusse l'acido molibdico; e dalla perdita di peso, detraendo l'ammoniaca, si dedusse l'acqua.

Di fronte ai miei risultati riporto quelli di R. D. Hall.

	Calcolato per $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{NiO} \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Trovato	R. D. Hall
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8,77	8,77	8,42-8,32
NiO	6,29	6,22-6,39	7,16
$\text{MoO}_3$	72,79	72,68-73,01	
Perdita di peso alla calcinazione	20,92	21,1-20,6	17,60

Il nichelomolibdato di ammonio è una polvere cristallina azzurra che al microscopio risulta costituita da squamette minutissime a forma quadrata. È pochissimo solubile in acqua; più solubile negli acidi diluiti, anche in acido acetico. Dalle sue soluzioni, che sono azzurre, viene precipitato allo stato cristallino per aggiunta di un sale di ammonio in eccesso.

*Nichelomolibdato di potassio.*



Si ottenne come il composto precedente, impiegando paramolibdato di potassio. Si può anche preparare dal sale di ammonio trattando questo in soluzione con un grande eccesso di cloruro di potassio. È una polvere azzurra cristallina che rassomiglia perfettamente al sale di ammonio.

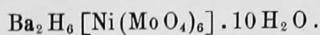
	Calcolato per $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{NiO} \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Trovato	R. D. Hall
NiO	5,86	5,98-5,90	6,64
$\text{K}_2\text{O}$	11,33	14,76	14,08-13,88
$\text{H}_2\text{O}$	11,33	11,15-11,34	11,04-10,64

(1) Debray, Compt. rend., 46, 1858; C. Friedheim e H. Euler, Ber., 28, 1891.

Il nichelomolibdato di potassio, scaldato in stufa ad acqua a 100°, non perde di peso. Scaldato in stufa elettrica a 110°, perde 4,42 %; a 115°, 5,37 %; a 125°, 6,97 %. Per cinque molecole d'acqua si calcola una perdita di 7,06 %. Tra i 125° e 155° il nichelomolibdato di potassio non varia di peso; sopra i 155° comincia a perdere lentamente l'acqua residua, diventando giallo.

Per renderlo completamente anidro, bisogna scaldarlo a temperature relativamente molto elevate (verso i 350°).

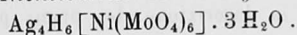
*Nichelomolibdato di bario.*



Gr. 5 di nichelomolibdato di ammonio vennero sospesi in 100 cc. di una soluzione al 10 % di acetato di bario, e lasciati digerire, in continua agitazione, per alcune ore. In tali condizioni tutta l'ammoniaca del nichelomolibdato è sostituita dal bario, e si ottiene un prodotto cristallino che viene separato alla pompa e lavato accuratamente con acqua.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Ba}_2\text{H}_6 [\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
Ba	18,58	18,78
H <sub>2</sub> O	15,82	15,77
Ni	3,97	3,87

*Nichelomolibdato di argento.*

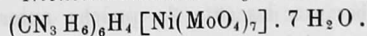


Si ottenne sospendendo il nichelomolibdato di ammonio in una soluzione all'1 % di AgNO<sub>3</sub>. Il doppio scambio si compie in breve tempo.

Il nichelomolibdato di argento è una polvere giallo-verde cristallina, insolubile in acqua, solubile in ammoniaca e nell'acido nitrico: non si altera alla luce. Scaldato sopra i 120°, diventa nero. Il prodotto sottoposto all'analisi era stato seccato all'aria su carta da filtro.

	Calcolato per	Trovato
	$\text{Ag}_4\text{H}_6 [\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Ag	28,58	28,50-28,68
Ni	3,88	3,93
MoO <sub>3</sub>	57,22	56,94

*Nichelomolibdato di guanidina.*



Il nichelomolibdato di ammonio, messo a digerire per alcune ore in una soluzione al 10 % di acetato neutro di guanidina, si trasforma in una polvere quasi bianca, insolubile in acqua, che è il nichelomolibdato di guanidina.

Facendo reagire il nichelomolibdato di ammonio in soluzione coll'acetato di guanidina, si ottengono prodotti che per ogni atomo di nickel contengono meno di sei e più di quattro molecole di guanidina.

	Calcolato per (CN <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [Ni(MoO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] · 7 H <sub>2</sub> O	Trovato
N	16,89	16,87
Ni	3,93	3,99
Residuo alla calcinazione	62,87	62,33-63,01

**Fisiologia.** — *Frequenza di cuspidi soprannumerarie nei policuspidati temporanei.* Nota II del dott. A. CHIAVARO, presentata dal Socio B. GRASSI.

Per noi odontoiatri la conoscenza profonda della morfologia delle corone dei denti è di fondamentale importanza.

Nei trattati di anatomia speciale dentaria, che più comunemente vengono consultati, dopo la descrizione particolareggiata di ciascun dente permanente, la descrizione dei denti temporanei viene generalmente fatta in modo molto breve, dicendo che i sei denti anteriori (incisivi e monocuspidati) ed i secondi policuspidati hanno rispettivamente la corona di forma simile a quella dei denti anteriori e dei primi policuspidati permanenti già descritti. Si fa soltanto la descrizione dei primi policuspidati temporanei, che non rassomigliano ad alcuno dei denti permanenti e si fanno quindi rilevare le differenze fondamentali fra denti permanenti e temporanei.

Qualche autore di trattati generali di odontoiatria descrive, quale anomalia delle corone dei denti temporanei, la geminazione dei denti anteriori (fusione delle corone di due denti anteriori vicini).

\* \* \*

Per alcuni studi, nel 1912-13 feci ricerche sui denti temporanei, ed esaminando le bocche di molte centinaia di bambini fra i tre ed i sei anni di età, la mia attenzione si fermò anche sulla forma anatomica delle corone dei policuspidati.

Nel primo policuspidato superiore ebbi occasione di notare alcune volte, al posto della protuberanza descritta da qualche autore sulla faccia vestibolare verso l'angolo mesiale, **una vera e propria cuspidi soprannumeraria.** Questa cuspidi non era stata prima da me veduta, nè rammentavo che fosse stata descritta dagli autori, da cui ho studiato l'anatomia dentaria. Osservai nelle mie ricerche che essa a volte era presente sulla