

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

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

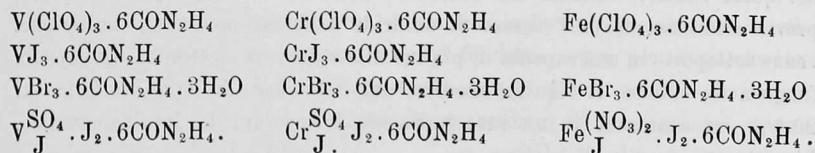
Le ricerche di E. Petersen (2), di I. Locke e H. Edwards (3), e specialmente di A. Piccini (4) e dei suoi allievi, hanno messo in luce l'analogia che esiste tra i composti del vanadio trivalente e quelli del cromo trivalente. I composti presi in considerazione furono sali idrati (cloruro, bromuro, ioduro) e sali doppi (fluoruri, cianuri, tiocianati, allumi, ossalati). In base ai risultati di tali ricerche, si può dire che il vanadio trivalente dà origine a cationi idrati e ad anioni complessi che differiscono da quelli corrispondenti del cromo soltanto per una minore stabilità in soluzione.

È ben noto che il cromo, oltre che con molecole di acqua e con radicali acidi, può formare ioni complessi con molecole di urea, di ammoniaca e di basi organiche. In due Note precedenti (5) ho mostrato che il ferro trivalente, la cui analogia col cromo, nei sali idrati e nei sali doppi, ricorda in tutto quella del vanadio trivalente, può dare, coll'urea e con alcune basi organiche, complessi analoghi a quelli del cromo.

Allo scopo di chiarire l'unica parte rimasta oscura nei rapporti tra il vanadio e il cromo, mi parve opportuno di estendere al vanadio le ricerche da me compiute per il ferro. Come prevedevo, ho ottenuto tanto composti di vanadiurea quanto vanadammine.

Intorno a queste ultime riferirò in una prossima Nota. Espongo nella presente i risultati che ho avuto con l'urea.

I composti di vanadiurea hanno la formula generale  $VX_3 \cdot 6CON_2H_4$  e sono perfettamente analoghi ai composti corrispondenti di ferri- e cromiurea, come risulta dall'esame delle seguenti formule:



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

(2) I. pr. Chem. [2] 40<sub>51</sub> (1889).

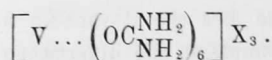
(3) Am. Chem. I, 20<sub>594</sub> (1898).

(4) Piccini, Z. anorg. Ch., 11<sub>106</sub> (1895), 13<sub>441</sub> (1896); Piccini e Brizzi, Z. anorg. Ch., 19<sub>894</sub> (1899); Cioci, Z. anorg. Ch., 19<sub>311</sub> (1899).

(5) Rendiconti Accad. Lincei, XIX, 2<sup>o</sup><sub>591</sub> (1910); XXII, 1<sup>o</sup><sub>867</sub> (1913).

Questi composti rassomigliano fra di loro anche nel colore. I composti di cromiurea (ad anione incolore) sono verdi; quelli di ferriurea sono azzurrognoli e quelli di vanadiurea sono di un bel verde azzurro. I perioduri sono tutti rosso-bruni. Non mi è stato possibile preparare il bicromato e il permanganato di vanadiurea perchè l'acido cromico e l'acido permanganico ossidano il vanadio trivalente anche in presenza di urea.

Mi sembra ovvio di attribuire ai composti di vanadiurea la costituzione proposta a A. Werner (1) per i corrispondenti composti di cromo, cioè considerarli derivati dagli aquosali per sostituzione delle sei molecole di acqua con sei molecole di urea che restano legate attorno all'atomo metallico centrale mediante valenze secondarie di ossigeno, come è espresso dalla formula:

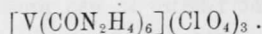


La sostituzione delle molecole di acqua colle molecole di urea si compie per i sali di vanadio, come per i sali di ferro, a freddo, mentre per i sali di cromo (2) è possibile soltanto a caldo. Ciò prova che gli ioni idrati di vanadio e di ferro sono assai meno stabili degli ioni idrati di cromo.

Anche il complesso  $[V(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$  è, come il complesso  $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ , molto meno stabile del complesso  $[\text{Cr}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]$ . Esso esiste in soluzione soltanto in presenza di un grande eccesso di urea.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### *Perclorato di vanadiurea.*



Gr. 5 di anidride vanadica in polvere vennero sospesi in 40 cc. di una soluzione di acido solforico al 25 % e trattati con una corrente di anidride solforosa, prima a freddo, poi a caldo. Si ottenne un liquido turchino limpido, nel quale tutto il vanadio era contenuto nella forma  $\text{VX}_4$ . Questo liquido, previa eliminazione dell'eccesso di anidride solforosa mediante ebullizione, venne sottoposto in una capsula di platino alla riduzione elettrolitica. La capsula fungeva da catodo. Il liquido anodico, una soluzione di acido solforico al 20 %, era contenuto in un vaso poroso che lo separava dal liquido catodico. L'anodo era un filo di platino.

S'impiegò una densità di corrente al catodo di circa tre ampères per dm.<sup>2</sup>, e si prolungò l'elettrolisi finchè il liquido catodico assunse un bel colore verde e diede le reazioni dei sali del vanadio trivalente (ad es. precipitato

(1) Ann., 322<sub>296</sub> (1902).

(2) Pfeiffer, Ber. 36<sub>1926</sub> (1903).

verde con ammoniaca). La soluzione verde venne versata in un bicchiere, addizionata di urea in sostanza fino quasi a saturazione, e poi vi si aggiunse la soluzione di gr. 20 di perclorato sodico in poca acqua. Si ottenne subito un abbondante precipitato cristallino verde-azzurro, che venne spremuto alla pompa, lavato con poca acqua e con alcool, e infine seccato nel vuoto su acido solforico.

In questa sostanza il vanadio venne dosato come anidride vanadica per calcinazione, previo ripetuto trattamento a caldo con acido nitrico concentrato. L'acido perclorico venne determinato per via indiretta. La sostanza venne trattata con carbonato di bario sospeso in acqua; e dal bario passato in soluzione e dosato come solfato, si calcolò l'acido perclorico.

	Calcolato per $[V(CON_2H_4)_6](ClO_4)_3$	Trovato
V	7,19	7,26
N	23,70	23,40
Cl	15,00	15,12

Il perclorato di vanadiurea allo stato di secchezza è stabile all'aria: non si ossida, nè assorbe umidità. In acqua è poco solubile a freddo, più solubile a caldo. La sua soluzione, appena preparata, è verde, ma diventa rapidamente giallo-bruna. Ciò è dovuto all'idrolisi; infatti, per aggiunta di un acido, ricompare la colorazione verde. In una soluzione concentrata di urea il perclorato e gli altri sali di vanadiurea si sciolgono con colorazione verde-azzurra persistente, perchè in tali condizioni il complesso  $[V(CON_2H_4)_6]$  è abbastanza stabile.

*Bromuro di vanadiurea.*  
 $[V(CON_2H_4)_6] Br_3 \cdot 3H_2O$ .

Questo composto si può preparare tanto aggiungendo un eccesso di urea a una soluzione concentrata di  $VBr_3 \cdot 6H_2O$  preparato secondo Piccini e Brizzi (1), quanto aggiungendo urea e bromuro sodico a una soluzione di solfato di vanadio trivalente preparato come fu detto sopra per il perclorato.

È una polvere cristallina di un verde-azzurro chiaro, solubile, in acqua, con colorazione bruna e, in presenza di un acido o di una grande eccesso di urea, con colorazione verde.

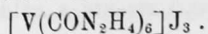
Nell'analisi di questa sostanza il bromo venne determinato volumetricamente col metodo Volhard, previa eliminazione del vanadio con carbonato di bario (2).

(1) Z. anorg. Ch., 19<sup>398</sup> (1899).

(2) A. Piccini, Z. anorg. Ch., 13<sup>442</sup> (1897).

	Calcolato per $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Trovato
V	7,23	7,29
N	23,85	23,76
Br	34,02	34,20

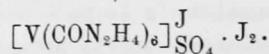
*Ioduro di vanadiurea.*



Si ottenne aggiungendo urea e ioduro sodico, ambedue in eccesso, ad una soluzione concentrata di  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ . Cristalli aghiformi verdi-azzurri, solubili in acqua, con colorazione bruna.

	Calcolato per $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{J}_3$	Trovato
V	6,44	6,47
N	21,23	21,18
I	48,09	47,89

*Perjoduro - solfato di vanadiurea.*



Aggiungendo ad una soluzione di  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  una soluzione di joduro sodico e jodio, si ha tosto un precipitato rosso-bruno costituito di aghetti microscopici. Non può sorgere il dubbio che il vanadio contenuto in questo composto appartenga a una forma di combinazione superiore alla trivalente, e cioè che lo jodio abbia agito come ossidante, perchè è noto che l'acido jodidrico riduce il  $\text{V}^{\text{IV}}$  a  $\text{V}^{\text{III}}$  con liberazione di jodio.

Lo jodio totale venne determinato col metodo Volhard, previa riduzione dello jodio addizionato a jodio-jone mediante acqua ossigenata e soda caustica.

	Calcolato per $[\text{V}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{J}_2$	Trovato
V	5,74	5,67
N	18,93	18,82
I	42,89	42,65
S	3,61	3,50