

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

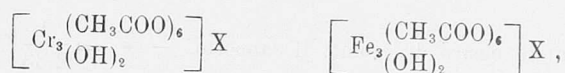
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

Chimica. — *Nuovi composti complessi del vanadio trivalente* (1). Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche di R. F. Weinland (2) e di A. Werner (3) sugli acetati basici di cromo e di ferro hanno fatto conoscere numerosi composti complessi a catione polinucleato, che corrispondono alle formule generali



dove X può significare Cl, Br, J, NO₃, 1/2 SO₄, 1/2 S₂O₆, AuCl₄ ecc.

Inoltre sono stati descritti formiati e propionati (4) di cromo, formiati benzoati (5) e salicilati (6) di ferro, del tutto analoghi, per la loro costituzione, agli acetati basici.

Non è ancora noto se altri elementi possano, come il cromo e il ferro, dare origine a cationi complessi con acidi organici.

Il vanadio — che, nella forma VX₃, si avvicina molto al cromo e al ferro, tanto nei composti complessi con gli acidi fluoridrico, ossalico, cianidrico, solfocianico, nei quali composti il vanadio fa parte dell'anione, quanto nei composti di vanadiurea (7), nei quali fa parte del catione — mi parve l'elemento che con maggiore probabilità avrebbe potuto dare composti complessi a catione polinucleato analoghi a quelli ricordati sopra.

Per verificare tale previsione, ho intrapreso lo studio dei formiati, acetati, benzoati e salicilati del vanadio trivalente.

Intorno a questi composti non si trova, nella letteratura, nessuna notizia.

Riferisco nella presente Nota i risultati delle ricerche sui formiati.

Per azione del formiato di bario sul solfato del vanadio trivalente, ho ottenuto una sostanza verde cristallizzata in aghi. Essa contiene vanadio e acido formico, e, dal suo potere riducente, si calcola che il vanadio vi si trova tutto nella forma VX₃.

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

(2) Berichte, 41₂₂₂₆ (1908), 42₂₀₉₇ (1909), 43₂₁₄₄ (1910); Z. anorg. Ch., 66₁₅₇ (1910), 67₁₀₇₋₂₆₀ (1910).

(3) Berichte, 41₂₄₄₇ (1908).

(4) R. F. Weinland e K. Hoehn. Z. anorg. Ch., 69₁₅₈ (1911).

(5) R. F. Weinland e A. Herz, Berichte, 45₂₆₆₈ (1912).

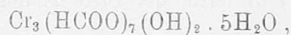
(6) R. F. Weinland e A. Herz, Liebig. Ann., 400₂₁₀ (1913).

(7) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XXIV, 1₄₈₅ (1915).

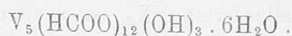
Il rapporto atomico $\frac{V}{C}$, determinato su vari prodotti, preparati in condizioni diverse, risulta costantemente uguale a $\frac{1}{2,4}$. Non si tratta dunque di un sale neutro, ma bensì di un sale basico, il quale però differisce dai comuni sali basici, anzitutto perchè è cristallino, poi perchè è solubile in alcool metilico, e infine perchè lo si può ottenere, senza che varii la sua composizione, anche da soluzioni fortemente acide per acido formico. Per queste singolarità il formiato basico di vanadio rassomiglia al formiato basico di cromo, ed è naturale di pensare che, come quest'ultimo, sia di natura complessa.

Nel formiato basico di cromo, il rapporto $\frac{Cr}{C}$ è $= \frac{1}{2,33}$, ossia a $\frac{3}{7}$, mentre, come si è detto, nel formiato basico di vanadio $\frac{V}{C} = \frac{1}{2,4} = \frac{5}{12}$.

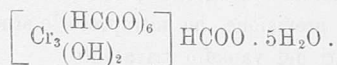
La formula minima del formiato di cromo è



mentre quella del formiato di vanadio è



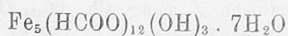
Nel formiato di cromo A. Werner ha dimostrato che uno solo dei sette radicali formici è sostituibile con NO_2 , Cl, Br ecc., e quindi giace nella sfera esterna del composto, che, secondo Werner, ha la formula



Quale costituzione è da attribuire al formiato basico di vanadio?

Purtroppo il formiato di vanadio, quando venga trattato con acidi energici, si trasforma tosto negli aquosali del vanadio trivalente; e non sono quindi possibili, con questo composto, le reazioni di sostituzione e di doppio scambio, che permetterebbero di determinare quale complesso sia in esso contenuto. Qualche indizio sulla sua costituzione si può dedurre soltanto per analogia con un formiato ferrico basico, preparato da R. F. Weinland (1),

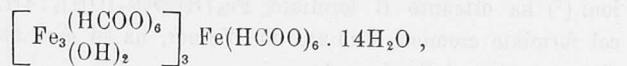
in cui il rapporto $\frac{Fe}{C}$ è $= \frac{1}{2,4}$ e la cui formula minima è



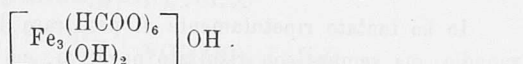
(1) Berichte 46₂₁₆₀ (1913).

che, soltanto per una molecola di acqua in più, differisce da quella del composto di vanadio.

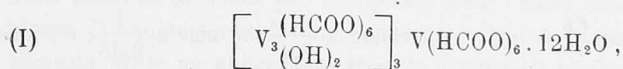
R. F. Weinland attribuisce al composto ferrico la costituzione espressa dalla formula seguente (che è eguale al doppio della formula minima):



cioè lo considera come un sale risultante dalla combinazione dell'acido ferriformico $\text{H}_3\text{Fe}(\text{HCOO})_6$ con la base monoacida esaformiato-diol-triferrica



Se, in base all'analogia di composizione, si ammette che esista tra il formiato di ferro e il formiato di vanadio analogia di costituzione, cioè se si attribuisce al composto di vanadio la formula



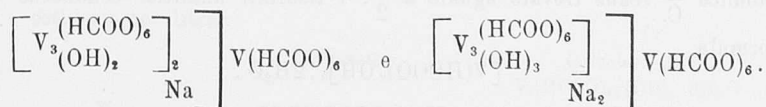
diventa possibile prevedere l'esistenza di altri composti di vanadio con l'acido formico. Anzitutto devono esistere i sali alcalini dell'acido vanadiformico, come esiste il sale di sodio dell'acido ferriformico $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{HCOO})_6$, descritto da R. F. Weinland.

Ho potuto confermare sperimentalmente questa previsione, preparando il vanadiformiato di sodio

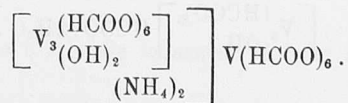


in cristalli azzurri, che hanno molta rassomiglianza coi cristalli verdi del ferriformiato sodico.

È inoltre prevedibile che tra il composto (I) e il composto (II) possano esistere i seguenti composti intermedi:

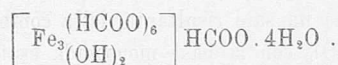


Io ho ottenuto dei prodotti che sono probabilmente miscele di questi due composti. Allo stato di purezza ottenni il composto di ammonio:



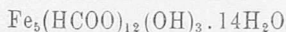
Sali misti di questo tipo sono naturalmente prevedibili anche per il ferro. Weinland non li ha ottenuti; ma effettivamente esistono, e verranno da me descritti in un'altra Nota.

Dalle soluzioni dell'idrato ferrico nell'acido formico concentrato, E. Belloni (1) ha ottenuto il formiato $\text{Fe}_3(\text{HCOO})_7(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e, per analogia col formiato cromico, studiato da Werner, ha ad esso attribuito la costituzione espressa dalla formula

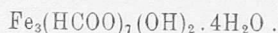


Io ho tentato ripetutamente di preparare il composto corrispondente di vanadio, ma sempre con risultato negativo; ed ho sempre ottenuto prodotti col rapporto $\frac{\text{V}}{\text{C}}$ uguale a $\frac{1}{2.4}$ e non a $\frac{1}{2.33}$.

Ciò mi ha indotto a ripetere la preparazione del composto di Belloni. Dalle soluzioni di idrato ferrico nell'acido formico io ho ottenuto composti nei quali il rapporto $\frac{\text{Fe}}{\text{C}}$ è molto più vicino a $\frac{1}{2.4}$ che non a $\frac{1}{2.33}$; e i miei risultati analitici concordano meglio con la formula

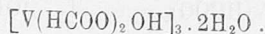


che non con la formula

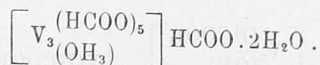


Siccome poi le percentuali calcolate in base a queste due formule non differiscono molto fra loro, io ritengo probabile che il composto di Belloni sia identico al composto di Weinland.

Dai composti di vanadio (I) e (II), per azione dell'acqua, specie a caldo, si forma una polvere biancastra microcristallina, insolubile in acqua e in alcool. Essa contiene vanadio trivalente ed acido formico. Il rapporto atomico $\frac{\text{V}}{\text{C}}$ venne trovato uguale a $\frac{1}{2}$. I risultati analitici conducono alla formula



È probabile che l'acqua agisca eliminando un radicale formico dal catione complesso a sei radicali formici, e che il composto insolubile sia il formiato di una pentaformiato trivanadibase

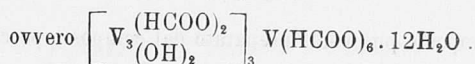
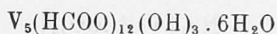


(1) Archiv. Pharm., 247, 223 (1909).

Un fenomeno analogo è stato osservato da Weinland e Buttner (1) con l'acetato basico di cromo. Per azione dell'acqua il catione $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{CH}_3\text{COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix} \right]$ si trasforma nel catione $\left[\text{Cr}_3 \begin{matrix} (\text{CH}_3\text{COO})_5 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix} \right]$.

PARTE SPERIMENTALE.

Formiato di vanadio (grigio-verde)



Una soluzione di $\text{V}_2^{\text{VI}}(\text{SO}_4)_3$, preparata riducendo per via elettrolitica una soluzione di solfato di vanadile, venne addizionata con formiato di bario, nella quantità calcolata per precipitare tutto l'acido solforico libero e combinato. Il liquido verde, filtrato, venne concentrato a bagno-maria: per raffreddamento diede un abbondante deposito di cristalli aghiformi, di color grigio-verde, che vennero spremuti alla pompa, lavati con alcool etilico, e seccati fra carta da filtro.

I prodotti ottenuti da preparazioni diverse diedero, all'analisi, risultati concordanti.

gr. 0,3832 di sostanza diedero, dopo calcinazione, gr. 0,1828 di V_2O_5 ,
 „ 0,4478 „ „ gr. 0,2138 di V_2O_5 ,
 „ 0,5002 „ „ „ 0,2378 di V_2O_5 ,
 „ 0,2492 „ „ „ 0,1372 di CO_2 e gr. 0,0670 di H_2O ,
 „ 0,2744 „ „ „ 0,1520 di CO_2 e gr. 0,0832 di H_2O ,
 „ 0,2531 di sostanza, sciolti in acido solforico diluito, consumarono cc. 26,3 di una soluzione circa $\frac{n}{10}$ di permanganato di potassio (titolo 0,796 di ossigeno per litro).

	Trovato	Calcolato per $\text{V}_5(\text{HCOO})_{12}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
V	26,68-26,70-26,59	26,8
C	15,02-15,11	15,1
H	3,00- 2,71	2,85
O (consumato)	8,26	8,39

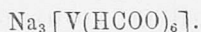
Il formiato di vanadio è solubile in acqua, e anche in alcool metilico, dal

(1) R. F. Weinland E. Buttner, Z. anorg. Ch. 75, 100 (1912).

quale può venir cristallizzato. Nelle soluzioni acquose, specie a caldo, si decompone liberando acido formico e depositando una polvere biancastra, che è un formiato basico, in cui il rapporto atomico $\frac{V}{C}$ è uguale a $\frac{1}{2}$.

In presenza di molto acido formico, il formiato vanadico non subisce tale idrolisi, e può venir cristallizzato anche dalle soluzioni acquose. Esso presenta tutte le reazioni dei composti del vanadio trivalente.

Vanadi-formiato di sodio



Questo composto può venir preparato dal composto precedente, sciogliendolo a caldo in una soluzione quasi satura di formiato sodico, o anche da una soluzione concentrata di $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ per aggiunta di formiato sodico in eccesso. Con quest'ultimo metodo lo si ha impuro per solfato sodico, ed è bene ricristallizzarlo da soluzioni concentrate di formiato sodico.

Il vanadi-formiato si separa lentamente dalle sue soluzioni sotto forma di squamette azzurre trasparenti. Esse vengono separate alla pompa, e lavate con alcool metilico.

Il prodotto, che venne sottoposto ad analisi, era stato seccato nel vuoto su anidride fosforica.

gr. 0,4100 di sostanza, previa calcinazione, dissoluzione del residuo in acido solforico, e riduzione dell'anidride vanadica a solfato di vanadile, consumarono cc. 22,4 di soluzione circa $\frac{n}{10}$ di permanganato (0,796 di ossigeno per litro);

gr. 0,2596 di sostanza, bruciati in presenza di bicromato, diedero gr. 0,1764 di CO_2 e gr. 0,0394 di H_2O ;

gr. 0,4536 di sostanza, dopo eliminazione del vanadio con carbonato di bario, e poi del bario con acido solforico, diedero gr. 0,2559 di Na_2SO_4 ;

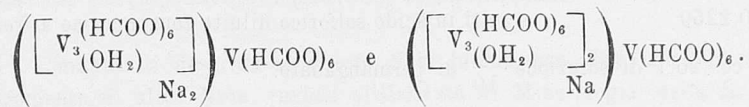
gr. 0,5960 di sostanza, sciolta in acido solforico diluito, consumarono cc. 29,6 della soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato.

	Trovato	Calcolato per $\text{Na}_3\text{V}(\text{HCOO})_6$
V	12,92	13,08
C	18,53	18,46
H	1,70	1,55
Na	18 25 (¹)	17,69
O (consumato)	3,90	4,10

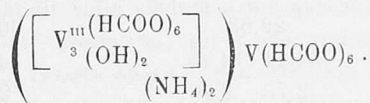
(¹) Il prodotto, preparato in presenza di un grande eccesso di formiato sodico, contiene evidentemente tracce di questo sale.

Il vanadiformiato di sodio è solubilissimo in acqua; e le sue soluzioni sono verdi, mentre nelle soluzioni concentrate di un formiato alcalino si scioglie con colorazione azzurra.

Dalle soluzioni verdi cristallizzano, in aghi verdi, sostanze che contengono vanadio, acido formico e sodio, ma non in rapporti stechiometrici. Si tratta di miscele, probabilmente dei due composti



Formiato di vanadio e ammonio

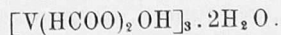


30 cc. di una soluzione concentrata di $\text{V}_2^{\text{V}}(\text{SO}_4)_3$ (contenente circa 3 gr. di vanadio) vengono addizionati con 10 cc. di acido formico (d. 1,2), poi con ammoniaca fin quasi a neutralizzazione. Si fa bollire per alcuni minuti, poi si lascia raffreddare lentamente. Si separa una bella sostanza grigio-verde, cristallizzata in aghi. A differenza del formiato basico su descritto, al quale rassomiglia, è insolubile nell'alcool metilico e contiene ammoniaca.

gr. 0,8040 di sostanza diedero gr. 0,3574 di V_2O_5 ;
 gr. 0,8846 di sostanza, trattati con soda caustica, neutralizzarono cc. 20,8
 di una soluzione $\frac{n}{10}$ di acido solforico;
 gr. 0,2656 di sostanza diedero gr. 0,1718 di CO_2 e gr. 0,0705 di H_2O .

	Trovato	Calcolato
V	24,86	24,86
N	3,20	3,42
C	17,64	17,56
H	2,9	2,7

Formiato basico di vanadio (biancastro)



10 gr. del prodotto precedente vennero sciolti in 100 cc. di acqua e scaldati a bagno-maria: dopo alcun tempo il liquido intorbida, e si deposita una polvere quasi bianca, insolubile in acqua e in alcool metilico. Essa contiene soltanto vanadio trivalente ed acido formico. Nell'acido cloridrico si scioglie a freddo lentamente, con colorazione verde.

Variando le condizioni di preparazione, oppure adoperando, invece del formiato doppio, il formiato basico grigio-verde, si ottengono prodotti che presentano gli stessi caratteri e la stessa composizione.

gr. 0,6826 di sostanza diedero gr. 0,3611 di V_2O_5 ,
 " 0,2560 " " " 0,1324 di CO_2 e gr. 0,0632 di H_2O ,
 " 0,2856 " " " 0,1480 di CO_2 e gr. 0,4704 di H_2O ,
 " 0,2250 " " " sciolti in acido solforico diluito consumarono a freddo
 cc. 26,1 di soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato.

	Trovato	Calcolato per $[V(HCOO)_2(OH)]_2 \cdot 2H_2O$
V	29,63	30,00
C	14,11 - 14,13	14,11
H	2,76 - 2,75	2,54
O (consumato)	9,23	9,41

Formiato ferrico basico.

Nella preparazione di questo composto si seguirono le indicazioni del Belloni (1). L'idrato ferrico, preparato di recente e ben lavato, venne sciolto in acido formico al 50%: si concentrò a bagno-maria, poi si lasciò cristallizzare.

Il prodotto si presenta in cristalli aghiformi colore rosso-rame, che vennero seccati fra carta da filtro.

Le analisi eseguite su prodotti diversi diedero risultati concordanti:

gr. 0,6068 di sostanza diedero gr. 0,2426 di Fe_2O_3 ,
 " 0,5588 " " " 0,2232 " Fe_2O_3 ,
 " 0,3918 " " " 0,1570 " Fe_2O_3 ,
 " 0,5994 " " " 0,2392 " Fe_2O_3 ,
 " 0,2580 " " " 0,1356 " CO_2 e gr. 0,0712 di H_2O ,
 " 0,2788 " " " 0,1466 " CO_2 e gr. 0,0762 di H_2O .

	Trovato	Calcolato per $Fe_2(HCOO)_{12}(OH)_2 \cdot 14H_2O$	Calcolato per $Fe_2(HCOO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Fe	27,96 - 27,94	28,02	28,47
	28,03 - 27,91		
C	14,33 - 14,34	14,45	14,27
H	3,08 - 3,05	3,00	2,91

(1) Archiv. pharm. 245, 133 (1909).