

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. FIO BEFANI

1919

Chimica. — *Sulle reazioni cromatiche del molibdeno e del tungsteno* (1). Nota I di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

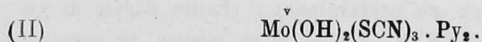
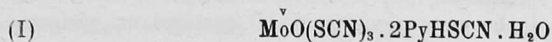
Col progredire della Chimica le reazioni cromatiche, utili segni diagnostici dell'analisi qualitativa, vanno perdendo il loro carattere empirico perchè i composti che in esse prendono origine vengono via via determinati ed isolati. Specialissimo interesse hanno le ricerche sulle reazioni cromatiche, dal punto di vista della costituzione dei composti inorganici. Un mutamento di colore può essere indizio di cambiamento di valenza, o di idratazione, ma più spesso rivela la formazione di un composto complesso.

Il molibdeno e il tungsteno sono fra gli elementi che danno più numerose e più vistose reazioni cromatiche. Intorno ad alcune di queste reazioni, il cui meccanismo chimico non era stato ancora completamente chiarito, io ho intrapreso una serie di ricerche delle quali comunico in questa Nota i primi risultati.

Reazione di Braun.

Se una soluzione contenente un molibdato e un solfocianuro, acidificata con acido solforico o cloridrico, viene scaldata all'ebullizione oppure addizionata a freddo con zinco, stagno o un riducente qualsiasi, assume successivamente vari colori molto intensi: aranciato, rosso-sangue, violetto.

Questa reazione descritta per la prima volta dal Braun (2) nel 1863, venne studiata da J. Sand (3) e da A. Rosenheim (4). Facendo agire la piridina in varie condizioni sopra i liquidi rossi e violetti, essi ottennero i seguenti composti del molibdeno pentavalente:



Il composto (I) è evidentemente un sale di molibdenile analogo al fluoruro doppio $\overset{V}{\text{Mo}}\text{OF}_3 \cdot 2\text{KFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ del Mauro (5), e ai cloruri doppi $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{RCl}$ di P. Klason (6), e del Nordenskjöld (7).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Ferrara.

(2) Zeitschr. Analyt. Chem. 235.

(3) Berichte d. Chem. Gesell. 38₃₃₃₄ (1905); 39₁₇₆₁ (1906).

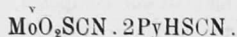
(4) Zeitschr. Anorg. Chem. 49₁₄₈ (1906).

(5) Gazz. Chim. Ital. 19₁₇₉ (1889).

(6) Berichte d. Chem. Gesell. 34₁₄₄ (1901).

(7) Id. id. 34₁₅₇₂ (1901).

La formula attribuita dal Sand e dal Rosenheim al composto (II) sembra indicare un prodotto di addizione nel quale la piridina sia legata al molibdeno per valenza secondaria. In realtà ciò non sta in accordo colle condizioni di preparazione di questo composto, che si ha dai liquidi rossi per aggiunta di piridina *fino a reazione debolmente acida*, e anche per azione del solfocianuro di ammonio sul composto $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{PyHCl}$ che in soluzione si idrolizza, e quindi *dà reazione acida*. È più naturale ammettere che in tali condizioni la piridina si leghi con l'acido solfocianico, e siccome in una Nota ⁽¹⁾ precedente io ho mostrato che, oltre ai sali di molibdenile contenenti il gruppo MoO^- , possono esistere sali contenenti il gruppo MoO_2^- che ho chiamato *molibdile*, il composto (II) può essere interpretato come un sale di molibdile, avente la formula



Questa formula non soltanto spiega la formazione del composto nelle condizioni suddette, ma spiega anche il fatto che il composto (II) per azione dell'acido solfocianico si trasforma nel composto (I).

Le ricerche di Sand e di Rosenheim avevano soprattutto lo scopo di determinare la forma di combinazione che il molibdeno possiede nei composti colorati cui è dovuta la reazione di Braun. Io ho ripreso in esame questa reazione con l'intento di ricercare se alle diverse colorazioni corrispondessero altrettanti tipi diversi di composti, e se eventualmente si potesse isolare qualche termine intermedio tra i composti di tipo molibdenilico e quelli di tipo molibdilico.

Facendo avvenire la reazione di Braun nel modo ordinario, cioè riducendo l'acido molibdico in presenza di acido solfocianico, non si poteva escludere la possibilità che alcune delle colorazioni non fossero dovute a composti contenenti ad un tempo il molibdeno esavalente e quello pentavalente. Per semplificare le cose io ho preso come punto di partenza un composto nel quale tutto il molibdeno era già pentavalente, il cloruro doppio di molibdenile e ammonio $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, e l'ho fatto reagire, in soluzione acida per acido cloridrico, con un grandissimo eccesso di solfocianuro di ammonio. Il liquido rosso-aranciato così ottenuto diventa rosso-sangue, poi violetto per diluizione o per riscaldamento: continuando l'aggiunta di acqua il violetto si attenua, e viene sostituito dal giallo aranciato che poi passa al giallo: infine, il liquido si scolora.

Le diverse colorazioni si producono dunque in conseguenza dell'idrolisi. E ovvio quindi pensare che il succedersi di colori corrisponda a un succedersi di composti in soluzione, e che nei liquidi rossi siano contenuti composti più ricchi in SCN di quelli contenuti nei liquidi violetti e gialli.

⁽¹⁾ Rendiconti Accad. Lincei, XXV (1° sem., 1916).

Dal liquido rosso aranciato preparato come fu detto sopra, si ottenne, per aggiunta di solfocianuro di piridina, il composto $\text{MoO}(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{PyHSCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ già descritto dal Rosenheim.

Per isolare i composti ottenuti nei liquidi rosso-sangue, violetto e aranciato, ho trovato conveniente di sostituire alla piridina, l'esametilentetrammina, che in generale forma con gli acidi complessi sali poco solubili. L'aggiunta di un sale di esametilentetrammina ai liquidi suddetti determina la formazione di precipitati cristallini rosso-bruni, neri, nero-verdi, violetti, giallo-bruni, giallo-aranciati, che all'analisi risultarono miscele di vari composti. Soltanto dopo di aver analizzato una cinquantina di detti prodotti, si trovarono le condizioni sperimentali nelle quali è possibile di ottenere allo stato di sufficiente purezza i seguenti composti:

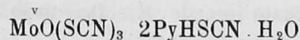
- (III) $\overset{\vee}{\text{Mo}}(\text{OH})_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cristalli neri)
 (IV) $\overset{\vee}{\text{Mo}}(\text{OH})_3(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cristalli nero-verdi)
 (V) $\overset{\vee}{\text{Mo}}\text{O}(\text{OH})_2\text{SCN} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN}$ (prismi giallo-aranciati).

Non si esclude, anzi è probabile, che nelle soluzioni colorate esistano anche altri tipi di composti.

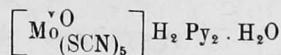
I composti (III) e (IV) sono solubili in alcool con colorazione violetta. Le loro soluzioni alcoliche diluite con acqua e scaldate diventano giallo-aranciate e depositano per raffreddamento il composto (V). D'altra parte quest'ultimo, trattato con acido solfocianico, dà una soluzione violetta.

Queste reazioni e le formule dei composti provano all'evidenza che essi si sono originati per idrolisi.

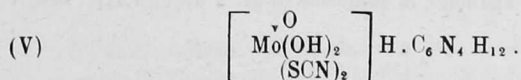
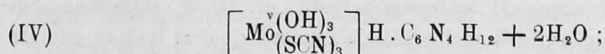
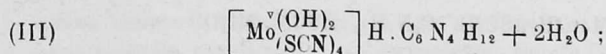
Quanto alla loro costituzione, se al composto di Rosenheim



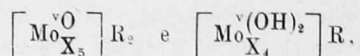
si attribuisce, in base all'analogia ch'esso presenta coi fluosali e coi clorosali molibdenilici, la formula di costituzione



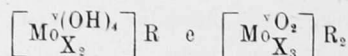
i composti con l'esametilentetrammina possono essere rappresentati dalle formule:



Dal punto di vista della conoscenza dei composti del molibdeno pentavalente, ha speciale interesse il composto (IV) perchè appartiene ad un tipo del tutto nuovo che segna il passaggio fra i tipi molibdenilici



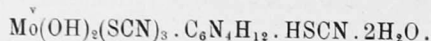
ai quali appartengono quasi tutti gli alogenosalici del molibdeno pentavalente, e i tipi molibdilici



ai quali appartengono i formiati e gli ossalati complessi da me descritti in una Nota precedente (1).

PARTE SPERIMENTALE.

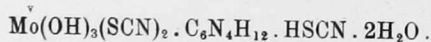
(Analisi di Gabriella Galloni, studente di Chimica).



20 gr. di solfocianuro ammonico e 2 gr. di cloruro di molibdenile e ammonio vengono sciolti a caldo in 20 cc. di acqua; poi si aggiungono 70 cc. di una soluzione al 2% di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN}$. Si formano tosto bei cristalli neri prismatici che vengono separati rapidamente dal liquido e lavati alla pompa con poco alcool.

In questo composto e nei seguenti il radicale SCN venne dosato volumetricamente con soluzione N/20 di nitrato d'argento, previa eliminazione del molibdeno pentavalente mediante ammoniaca. L'azoto dell'esametilente-trammina venne determinato secondo Kjeldhal dopo di aver eliminato l'acido solfocianico con solfato di argento. Le percentuali di azoto risultarono notevolmente superiori al calcolato; ciò è giustificato dal fatto che il composto si forma in presenza di un grande eccesso di sali ammoniaci:

	Trovato %			Calcolato %
Mo	17.85	16,91	18.29	17,81
S	24.02	23,74		23,80
N (ammoniacale)	11.20	10,97	11.10	10,40

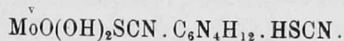


In 150 cc. di acqua si sciolgono a freddo gr. 10 di solfocianuro di ammonio e gr. 2 di cloruro di molibdenile e ammonio; poi al liquido colorato intensamente in violetto si aggiunge la soluzione di gr. 2 di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN}$

(1) Loc. cit.

in 10 cc. di acqua. Dopo alcuni minuti si forma un precipitato cristallino che in massa appare nero-verde, mentre triturato dà una polvere violetta. In alcool si scioglie con colorazione violetta.

	Trovato %		Calcolato %
Mo	19,39	19,69	19,28
S	19,39	19,74	19,32
N (ammoniacale)	11,38	11,69	11,25



Dalle acque madri dei due composti precedenti, diluite fino a quasi scomparsa del colore violetto, si separa per aggiunta di un sale di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ una bella sostanza giallo-aranciata, cristallizzata in prismi. La stessa sostanza può essere anche ottenuta aggiungendo alla soluzione di gr. 10 di NH_4SCN e di gr. 2 di cloruro di molibdenile e ammonio in 100 cc. di acqua, la soluzione di gr. 10 di $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12} \cdot \text{HSCN}$ in 300 cc. di acqua:

	Trovato %		Calcolato %
Mo	23,55		23,82
S	15,84		15,92
N (ammoniacale)	13,79		13,90

Chimica. — *Sui seleniuri di Tallio* (1). Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corresp. G. PELLIZZARI.

I risultati contraddittori ottenuti dai differenti sperimentatori nell'analisi termica del sistema Tl — Se, fanno supporre che i fenomeni termici secondari che vi accompagnano il passaggio dallo stato liquido a quello solido, nelle condizioni usuali dell'esperienza, siano così cospicui da trarre in errore. Del resto anche lo studio dei sistemi Tl — S; Pb — S è irto di difficoltà che danno luogo a molte incertezze.

Così, Pélabon, studiando appunto la curva di liquido del sistema Tl — S, stabilì che il composto Tl_2S (p. f. 448°) col Tallio libero non si mescola, ma si hanno due strati; l'uno di Tallio puro e l'altro di solfuro che cristallizzano indipendentemente. Con un tenore più alto di solfo, la curva di liquido precipita rapidamente: poi aumentando sempre la percentuale di solfo, dalla concentrazione corrispondente a un composto Tl_2S_3 (p. f. 125°), si avrebbe ancora un tratto rettilineo e dunque due strati.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale dell'Università di Genova, e in quello di Metallografia del R. Politecnico di Torino.