

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

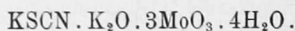
1919

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

Reazione di Péchard.

E. Péchard (2) osservò che, se nella reazione di Braun si sostituisce all'acido cloridrico o solforico, l'acido acetico, si ottiene, invece della colorazione rossa o violetta, una colorazione gialla, e, nel caso che si operi con soluzioni concentrate, un precipitato cristallino giallo.

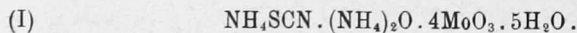
Secondo Péchard, la colorazione gialla è dovuta alla seguente reazione: l'acido acetico trasforma il molibdato in trimolibdato e questo si combina col solfocianuro presente formando un composto di addizione che si separa facilmente allo stato solido, perchè è poco solubile. Se la reazione avviene fra molibdato potassico e solfocianuro potassico si ottiene un prodotto che si presenta in aghi gialli, e che, secondo Péchard, ha la formula



Con molibdato ammonico e solfocianuro ammonico si ha un composto che cristallizza pure in aghi gialli e che, secondo Péchard, sarebbe perfettamente analogo nell'aspetto e nella composizione a quello di potassio. Tuttavia il Péchard non ne dà la formula.

Avendo constatato nel corso di altre ricerche, che per azione dell'acido acetico sul comune molibdato di ammonio si separa in bei cristalli il tetramolibdato di ammonio e non il trimolibdato, ho creduto interessante di verificare se la reazione di Péchard fosse proprio da attribuirsi a prodotti di addizione dei trimolibdati coi solfocianuri.

Ripetendo la reazione di Péchard con una soluzione concentrata di p.molibdato di ammonio e solfocianuro di ammonio, ho constatato che l'acido acetico glaciale determina in detta soluzione, prima una colorazione gialla, poi la formazione di un composto cristallizzato in aghi gialli, la cui composizione risultò all'analisi corrispondere alla formula:



Anche variando le condizioni di preparazione e sostituendo al p.molibdato il tetra-molibdato o il tri-molibdato o il molibdato normale, si ot-

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

(2) Comptes rend. 118₀₄ (1894).

tiene sempre il composto (I) e in nessun caso un prodotto di addizione del trimolibdato.

Il composto corrispondente di potassio venne da me ottenuto dapprima sciogliendo a caldo il tetramolibdato di ammonio in una soluzione concentrata di solfocianuro potassico. Esso ha la formula:



e cristallizza per raffreddamento in aghi gialli.

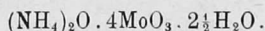
Lo stesso composto (II) si può anche ottenere aggiungendo acido acetico ad una soluzione di trimolibdato o di p.molibdato potassico in presenza di molto solfocianuro potassico, vale a dire nelle stesse condizioni nelle quali il Péchard avrebbe ottenuto il composto $KSCN \cdot K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4H_2O$.

Concludendo: *la reazione di Péchard è dovuta alla formazione di composti di addizione fra tetramolibdati e solfocianuri. I composti di addizione dei trimolibdati non vennero ottenuti nemmeno nelle condizioni indicate dal Péchard, e quindi non se ne può confermare l'esistenza.*

PARTE SPERIMENTALE.

(Analisi di Gabriella Galloni, studente di Chimica).

Tetramolibdato di ammonio



A gr. 30 di p.molibdato di ammonio sciolti a freddo in 150 cc. di acqua si aggiunsero a poco a poco 75 cc. di acido acetico glaciale. Dopo alcuni minuti si formò un abbondante precipitato costituito da piccoli cristalli regolari e molto rifrangenti. Il precipitato venne lavato alla pompa prima con soluzione di nitrato di ammonio, poi con alcool, e infine seccato all'aria su carta da filtro. Rendimento gr. 25.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato %
Mo	56,95	57,06
N	4,13	4,16

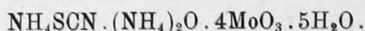
Questo stesso prodotto era stato ottenuto dal Junius⁽¹⁾ per elettrolisi del p.molibdato e dal Westphal⁽²⁾ e dal Wempe⁽³⁾ facendo agire sul p.molibdato l'acido cloridrico diluito.

(¹) Z. Anorg. Ch. 46_{2a} (1905).

(²) F. Westphal, Inaug. Dissertat. Berlin (1895), pag. 28.

(³) G. Wempe, Inaug. Dissertat. München (1911), pag. 10.

Solfocianuro di ammonio-tetramolibdato di ammonio



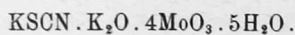
Gr. 10 di p.molibdato di ammonio vennero sciolti in 50 cc. di acqua, poi si aggiunsero gr. 15 di solfocianuro di ammonio in sostanza e cc. 10 di acido acetico glaciale. Si notò dapprima una colorazione gialla, poi formazione di cristalli gialli aghiformi che vennero spremuti alla pompa e lavati con soluzione di solfocianuro di ammonio e con alcool (prodotto I).

Lo stesso composto cristallizzato venne anche ottenuto trattando la soluzione di gr. 4 di tetramolibdato di ammonio in 60 cc. di acqua con gr. 14 di solfocianuro di ammonio in sostanza, senza aggiunta di acido acetico (prodotto II).

Nell'analisi il radicale SCN venne determinato volumetricamente con soluzione N/20 di AgNO_3 in presenza di acido nitrico.

	Trovato %		Calcolato %
	I	II	
Mo	48,26	48,50	48,37
S	3,99	4,16	4,03
N (ammoniacale)	5,43	5,25	5,29

Solfocianuro di potassio-tetramolibdato di potassio.



Una soluzione satura a caldo di trimolibdato potassico, acidificata con acido acetico, ingiallisce per aggiunta di solfocianuro potassico, e, raffreddandosi, deposita cristalli aghiformi giallo-citrini (prodotto I).

Lo stesso composto si ha operando analogamente con p.molibdato potassico (prodotto II), oppure trattando una soluzione concentrata e calda di tetramolibdato di ammonio con un grande eccesso di solfocianuro potassico in sostanza (prodotto III).

I cristalli gialli vengono decomposti dall'acqua, specie a caldo, e trasformati in una polvere bianca che è costituita da piccoli aghi di trimolibdato potassico.

Nell'analisi del composto l'anidride molibdica non combinata con la potassa e che può quindi salificarsi con gli alcali caustici, venne dosata volumetricamente con soluzione N/10 di soda caustica, impiegando come indicatore le fenoltaleina.

	Trovato %			Calcolato %
	I	II	III	
$\text{K}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ (residuo calcinazione)	83,61			83,67
MoO_3 salificabile	50,82	50,85	50,69	50,39
S	3,73	3,77	3,55	3,73