

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

fenomeno previsto dal Lippmann. Sfortunatamente le difficoltà dell'osservazione e le molte ed inevitabili cause di errore non mi permisero sinora di verificare anche dal lato numerico la relazione stabilita dal Lippmann, e cioè la proporzionalità fra il peso tensore e la variazione del potenziale da esso prodotta ».

Fisica terrestre. — *I terremoti di lontana provenienza registrati al Collegio Romano.* Nota del dott. G. AGAMENNONE, presentata a nome del Corrispondente TACCHINI.

Fisica terrestre. — *Sugli strumenti più adatti allo studio delle grandi ondulazioni provenienti dai centri sismici lontani.* Nota del dott. A. CANCELI, presentata a nome del Corrispondente TACCHINI.

Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sugli acidi inorganici complessi.* Nota preliminare di UGO ALVISI, presentata dal Socio PATERNÒ.

« Ho stabilito di studiare l'azione dell'acido fluoridrico, de' fluoridrate e de' fluoruri alcalini sulle combinazioni complesse che l'acido molibdico forma con l'acido fosforico ed il wolframico con il borico. In queste prime ricerche ho avuto uno scopo puramente analitico; esaminare cioè se, e nel caso affermativo, come i su accennati composti del fluoro impedissero la formazione di questi acidi complessi. Con tale indagine avrei potuto anche portare qualche contributo allo studio della costituzione molecolare di queste combinazioni, se nel loro scindersi avessi potuto ottenere de' composti speciali, contenenti determinati aggruppamenti di atomi, quali oggi da alcuni chimici si ammettono negli acidi complessi medesimi.

« Dalle esperienze che verrò riferendo si rileverà come l'acido fluoridrico e i fluoruri alcalini possono impedire la formazione de' fosfomolibdati. Tra le sostanze quindi che vengono spesso annoverate ne' trattati di chimica analitica come capaci d'impedire o parzialmente o totalmente la formazione de' fosfomolibdati, si devono collocare anche l'acido fluoridrico, i fluoridrate e i fluoruri alcalini medesimi.

1°. Azione dell'acido fluoridrico
sul fosfomolibdato ammonico ordinario.

« Quando a gr. 5 di acido fosfomolibdico ottaedrico ($P^2O^5 \cdot 24 MoO^3 \cdot 61H^2O$), finamente polverizzato, si aggiungono gr. 7,4 di una soluzione di acido fluoridrico al 20 % (cioè circa gr. 1,2 di HFl), quanto quindi è necessario a trasformare tutto l' MoO^3 in MoO^2Fl^2 , e si riscaldi, il color giallo scompare; aggiungendo allora la soluzione di qualche goccia di soluzione di nitrato ammonico, non si ottiene nessun precipitato. Però se una soluzione come sopra venga diluita con acqua e successivamente si concentri e si evapori a bagno maria, viene un momento, benchè ci sia ancora acido fluoridrico, che il color giallo ricompare; allora il nitrato ammonico vi determina un precipitato pure giallo, sullo studio del quale tornerò poi.

« Per esaminare le trasformazioni, cui avesse dato luogo, ho voluto in questa prima ricerca studiare l'azione dell'acido fluoridrico *concentrato* ed *in eccesso* sul fosfomolibdato ammonico ordinario.

« In 150 c.c. di una soluzione di acido fluoridrico al 30 % si sospesero gr. 50 di fosfomolibdato ammonico e si riscaldò a b. m. La sostanza diventò in parte di un colore bleu-verdastro, poi si disciolse completamente per l'agitazione, d'ando una soluzione incolore, donde, dopo concentrazione a piccolo volume, si deposero de' cristalli bianchi a sezione quadrata, talora isolati, talora formanti delle croste. Asciugati tra carta, rapidamente per impedirne la riduzione, vennero analizzati.

« Il fluoro fu dosato col metodo di Penfield (1) adoperando come liquido alcalino l'ammoniaca $\frac{n}{20}$ e come indicatore l'alizarina.

« Il molibdeno si determinò come MoO^3 , calcinando cautamente il sale con carbonato ammonico puro, prima a bagno d'aria ed in ultimo al rosso scuro.

« L'ammoniaca fu dosata distillando cautamente la soluzione del sale con idrato sodico, raccogliendo il distillato sull'acido cloridrico N e rititolando questo con alcali.

gr. 0,4289 di sost. impiegarono c.c. 42,5 di $NH^3 \frac{n}{20}$.

gr. 0,7046 di sost. consumarono c.c. 3,50 di $HClN$.

gr. 0,52 di sost. diedero gr. 0,3696 di MoO^3 corrispondenti a gr. 0,2464 di Mo.

« Quindi in 100 parti :

	trovato
Fl	28,23
NH^4	8,94
Mo	47,38.

(1) Chem. News. XXXIX-197.

« Da le acque madri di color bleu si depose altro sale identico al primo. Infatti per un'analisi di NH^3 : gr. 0,5211 di sost. consumarono c.c. 2,60 di HClN , quindi in 100 parti:

	trovato
NH^4	8,98.

« I risultati dell'analisi conducono alla formola del Fluossimolibdato monoammonico.

« Infatti in 100 parti:

	calcolato per $\text{MoO}^2\text{Fl}^2.\text{AmFl}$
Fl	= 28,08
NH^4	= 8,87
Mo	= 47,29.

« Questo sale, cui il Delafontaine attribuiva la formola $\text{MoO}^2\text{Fl}^2.\text{AmFl}.$ H^2O (1) fu meglio ristudiato dal Mauro (2) e si ottiene sciogliendo nell'acido fluoridrico concentrato ed in eccesso o il fluossimolibdato ammonico esagonale $3\text{MoO}^2\text{Fl}^2.5\text{AmFl}.\text{H}^2\text{O}$ o il molibdato ammonico ordinario $3\text{Am}^2\text{O}.7\text{MoO}^3.4\text{aq}.$

« Così ottenuto dal fosfomolibdato ammonico, asciugandolo tra carta diventa giallo per tracce di acido fosforico, dalle quali è difficile liberarlo; si ottiene sempre più puro cristallizzandolo ripetutamente dall'acido fluoridrico di diluizione uguale a quella donde fu prima separato.

2°. Azione del fluoridrato potassico sull'acido fosfomolibdico.

« Ottenni l'acido fosfomolibdico puro in grandi ottaedri gialli trattando il fosfomolibdato ammonico giallo in acqua regia e cristallizzando ripetutamente il prodotto dall'acqua. Gr. 0,4500 del medesimo perdettero riscaldati da 130° - 140° gr. 0,1003 di acqua.

« Quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $58\text{H}^2\text{O}$ da $\text{P}^2\text{O}^5.24\text{MoO}^3.61\text{H}^2\text{O}$
Acqua	22,30	22,26

« A gr. 10 di fluoridrato potassico, disciolti in 50 c.c. di acqua si aggiunsero c.c. 32 di una soluzione di acido fosfomolibdico al 15,34% cioè gr. 5 dell'acido medesimo. Si formò prima un precipitato giallo, che per l'agitazione a freddo immediatamente si trasformò in bianco polveroso, quindi in scaglie cristalline che si raccolsero al fondo del vaso di platino. I cristalli somigliavano a quelli dell'acido borico; quelli che si deposero nella 2^a cristallizzazione erano identici a' primi. Se ne ottennero complessivamente circa gr. 8. Questo sale non è altro che il fluossimolibdato potassico neutro di Delafontaine = $\text{MoO}^2\text{Fl}^2.2\text{KFl}.\text{H}^2\text{O}.$

(1) Arch. des sc. phys. et natur. de Genève, t. XXX, p. 250.

(2) Gazz. chim. It. Vol. 20, p. 112.

« Infatti :

gr. 0,9943 di sostanza dopo calcinazione diedero gr. 0,7915 di K^2MoO^4 .

« Quindi per 100 parti :

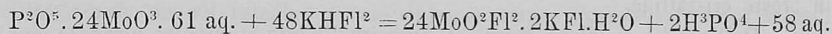
	trovato	calcolato da $MoO^2Fl^2 \cdot 2KFl \cdot H^2O$
K^2MoO^4	79,60	79,33

« Per assicurarsi della purezza del residuo K^2MoO^4 della calcinazione, vi si dosò il Molibdeno col metodo del Mauro (1).

gr. 0,4250 del sale liberarono tanto iodio da richiedere c.c. 35,85 di una soluzione $\frac{N}{20}$ d'iposolfito sodico, quindi in 100 parti :

	trovato	calcolato per K^2MoO^4
Mo	40,49	40,33.

« Dalle quantità di $MoO^2Fl^2 \cdot 2KFl \cdot H^2O$ ottenuto (circa gr. 8, calc. 7,6) rilevasi la reazione essere proceduta totalmente secondo l'equazione seguente :



« Nell'esperienza su accennata operai con eccesso di fluoridrato potassico, bastando in realtà per 5 gr. di ac. fosfomolibdico gr. 3,90 di fluoridrato potassico per determinare tale reazione. In una seconda esperienza in fatti adoperai queste quantità ed ottenni identici risultati.

« Così bastano gr. 4,95 di fluoridrato potassico, per trasformare anche a freddo gr. 5 di fosfomolibdato ammonico giallo nel fluossimolibdato potassico neutro.

3°. Azione del fluoruro ammonico sull'acido fosfomolibdico

« Suspendendo gr. 5 fosfomolibdato ammonico ordinario in 50 c.c. di acqua, ove sieno disciolti gr. 2,35 di fluoruro ammonico, agitando, anche a freddo e tanto più presto quanto più il fosfomolibdato è di recente preparazione, quest'ultimo trasformasi in una stanza bianca polverosa insolubile nell'acqua.

« Che quest'ultima sia il composto $MoO^3 \cdot 2AmFl$ lo si rileva dalla seguente analisi :

gr. 0,63 di sost. diedero dopo calcinazione gr. 0,4145 di MoO^3 .

« Quindi per 100 parti :

	trovato	calcolato da $MoO^3 \cdot 2AmFl$
MoO^3	65,79	66,05

« Feci allora agire il fluoruro ammonico sull'acido fosfomolibdico, adoperando del primo un lieve eccesso sulla quantità necessaria a portare tutto l' MoO^3 ad $MoO^3 \cdot 2AmFl$.

(1) Gazz. chim. It., vol. 11, pag. 286.

« A gr. 6 di fluoruro ammonico, disciolti in 30 c.c. di acqua, si aggiunsero a freddo ed agitando continuamente gr. 10 di acido fosfomolibdico, disciolti in 25 c.c. di acqua. Si formò subito un precipitato giallo, che ben presto divenne bianco polveroso. Raccolto ed asciugato tra carta, venne analizzato :

gr. 0,6891 di sostanza diedero dopo calcinazione gr. 0,4527 di MoO^3 .

« Quindi per 100 parti :

	trovato	calcolato da $\text{MoO}^3 \cdot 2\text{AmFl}$
MoO^3	65,7	66,05.

« Il Mauro per il primo ottenne questo sale ⁽¹⁾ facendo agire l'ammoniaca sul $\text{MoO}^2 \text{Fl}^2 \cdot 3\text{AmFl}$.

« Dalle acque madri, dopo concentrazione, si depose un altro sale bianco in croste cristalline.

« Dall'analisi si rilevò essere il fluossimolibdato ammonico normale, cui il Delafontaine ⁽²⁾ attribuiva la formola $\text{MoO}^2 \text{Fl}^2 \cdot 2\text{AmFl} \cdot \text{H}^2\text{O}$, che fu corretta dal Mauro ⁽³⁾ in $\text{MoO}^2 \text{Fl}^2 \cdot 2\text{AmFl}$, isomorfo con $\text{NbOFl}^3 2\text{AmFl}$ e con $\text{WO}^2 \text{Fl}^2 \cdot 2\text{AmFl}$.

gr. 0,6975 di questo sale diedero dopo calcinazione gr. 0,42 di MoO^3 .

« Quindi in 100 parti :

	trovato	calcolato da $\text{MoO}^2 \text{Fl}^2 \cdot 2\text{AmFl}$
MoO^3	60,21	60.

Da queste esperienze risulta come tutte volte che in una soluzione ci sia tanto fluoruro d'ammonio, quanto sia necessario a portare tutto l' MoO^3 dell'acido fosfomolibdico o de' fosfomolibdati ordinari ad $\text{MoO}^3 \cdot 2\text{AmFl}$, essi vengono *completamente* scomposti o la loro formazione è *completamente* impedita.

« Risulta eziandio da tutto quanto ho riferito che la decomposizione dell'acido fosfomolibdico o de' fosfomolibdati gialli in presenza de' fluoruri alcalini o dell'acido fluoridrico accade in una maniera molto semplice, come reagirebbe con essi l'acido molibdico istesso.

« Seguito tuttora ad occuparmi di queste ricerche, che mi riserbo, estendendole anche alle combinazioni complesse dell'acido borico con il wolframico ».

(1) Gazz. chim. It., vol. 18, p. 120.

(2) Arch. des sc. phys. et nat. de Genève, t. XXX, 1867.

(3) Gazz. chim. It., vol. 18, pag. 120.