

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Nuove ricerche sui fluoruri, fluosali e fluoossisali dei composti-cobaltammoniacali.* — I. *La serie lutea.* Nota di A. MIOLATI e G. ROSSI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

5°. Fluoossimolibdato di luteocobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Fl}_3 \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{Fl}_2$.

Si ottenne trattando la soluzione fluoridrica di acido molibdico con fluoridrato di luteocobalto; si raccolse sul filtro e si lavò con acqua fredda. Si potè cristallizzarlo dall'acqua contenente acido fluoridrico. A 110° comincia a perdere di peso scomponendosi.

Si fecero delle determinazioni complessive di molibdeno e cobalto per calcinazione, ma esse richiedono molte precauzioni e non danno risultati sicuri a causa della volatilità del fluoruro di molibdeno e della stessa anidride molibdica. Anzi, calcinando il sale prima con precauzione e poi fortemente, metà del molibdeno va via, e rimane nettamente il molibdato normale di cobalto Co Mo O_4 , talchè alcune determinazioni di cobalto fatte pesandolo allo stato di molibdato, concordarono perfettamente colle altre.

Per la determinazione del molibdeno fu trovato preferibile agli altri il metodo di Zenker ⁽¹⁾ che consiste nel pesarlo allo stato di bisolfuro; bisogna però aver cura di operare la riduzione del trisolfuro in corrente d'idrogeno scaldando il crogiuolo con una fiamma molto piccola.

Ecco i risultati delle analisi:

- I gr. 0,2360 di sostanza diedero gr. 0,0340 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02498 di Co.
- II gr. 0,2398 di sostanza dettero gr. 0,0343 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02520 di Co.
- III gr. 0,2305 di sostanza dettero gr. 0,0336 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,02469 di Co.
- IV gr. 0,4694 di sostanza dettero gr. 0,0682 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,05011 di Co.
- V gr. 0,3571 di sostanza dettero gr. 0,0511 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03755 di Co.
- VI gr. 0,3611 di sostanza dettero gr. 0,0512 di $\text{Co}_3 \text{O}_4$, corrispondenti a gr. 0,03762 di Co.
- VII gr. 0,3495 di sostanza dettero gr. 0,1366 di Co Mo O_4 , corrispondenti a gr. 0,03682 di Co.
- VIII gr. 0,2485 di sostanza dettero gr. 0,0972 di Co Mo O_4 , corrispondenti a gr. 0,02620 di Co.

⁽¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 259.

- IX gr. 0,2129 dettero per debole calcinazione gr. 0,1394 di residuo (Co O + Mo O₃), che per forte calcinazione dette gr. 0,0838 di Co Mo O₄, corrispondenti a gr. 0,02259 di Co. Da ciò per differenza si deduce il Mo.
- X gr. 0,3056 dettero gr. 0,0432 di Co₃ O₄ corrispondenti a gr. 0,03174 di Co; e gr. 0,17452 di Mo S₂, corrispondenti a gr. 0,10467 di Mo.
- XI gr. 0,3456 dettero gr. 0,0495 di Co₃ O₄, corrispondenti a gr. 0,03637 di Co; e gr. 0,2004 di Mo S₂, corrispondenti a gr. 0,1202 di Mo.
- XII gr. 0,4266 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 17,80 di Na OH decinormale, corrispondenti a gr. 0,1014 di Fl.
- XIII gr. 0,3581 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 15,1 di Na OH decinormale, corrispondenti a gr. 0,08602 di Fl.
- XIV gr. 0,4657 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 38,5 di NH₃ ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,11025 di Fl.
- XV gr. 0,4098 col metodo di Penfield adoperarono c. c. 35,1 di NH₃ ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,09998 di Fl.
- Riassumendo, abbiamo:

	Trovato per cento															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	Media
Co . . .	10,59	10,51	10,71	10,67	10,51	10,42	10,54	10,54	10,61	10,39	10,52	—	—	—	—	10,55
Mo . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	34,68	34,25	34,78	—	—	—	—	34,57
CoO + MoO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	65,48	—	—	—	—	—	—	65,48
Fl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,77	24,03	23,67	24,39	23,97

	calcolato per Co (NH ₃) ₆ Fl ₃ . 2Mo O ₂ Fl ₂	calcolato per Co (NH ₃) ₆ Fl ₃ . 2Mo O ₂ Fl ₂ . HF1
Co	10,73	10,36
Mo	34,90	33,68
Co O + Mo O ₃	65,98	63,67
Fl	24,15	26,62

Risulta dalle analisi una leggiera tendenza a formare il composto con una molecola di acido fluoridrico.

6°. Fluooossivolfamato di luleocobalto Co (NH₃)₆ Fl₃ . 2WO₂ Fl₂.

Si ottenne e si purificò analogamente al precedente. Nella stufa a 110° non perde sensibilmente di peso.

La determinazione complessiva del volframio e cobalto per calcinazione riuscì solo usando molte cautele e scomponendo prima con acido nitrico,

perchè il fluoruro di volframio è volatile o almeno viene facilmente trasportato dai vapori di fluoruro ammonico. Si determinò facilmente il volframio precipitandolo allo stato di WO_3 mediante svaporamento con acido solforico o cloridrico (1); nel filtrato si precipitò il cobalto con idrato potassico.

I risultati delle analisi fatte su sostanze di diverse preparazioni furono i seguenti:

- I gr. 0,3605 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,2664 di residuo ($CoO + WO_3$).
- II gr. 0,3247 dettero gr. 0,2063 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,16362 di W, e gr. 0,0364 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02675 di Co.
- III gr. 0,2672 dettero gr. 0,1699 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,13475 di W, e gr. 0,0310 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02278 di Co.
- IV gr. 0,4254 dettero gr. 0,2702 di WO_3 corrispondenti a gr. 0,2143 di W, e gr. 0,0481 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,03534 di Co.

Riassumendo si ha:

	Trovato per cento					Calcolato per $Co(NH_3)_6Fl_3 \cdot 2WO_2Fl_2$
	I	II	III	IV	Media	
Co	—	8,24	8,52	8,31	8,35	8,14
W	—	50,39	50,43	50,38	50,40	50,65
$CoO + WO_3$	73,90	—	—	—	73,90	74,21

7°. Fluossisuranato di luteocobalto.

Il fluosale d'uranio non fu per ora studiato completamente, ma fu fatta soltanto una determinazione che ci servisse ad orientarci sulla sua composizione.

Si ottenne precipitando la soluzione del fluossisuranato ammonico $UrO_2Fl_5(NH_4)_3$ col fluoridato di luteocobalto; il precipitato pulverulento giallo pallido che si forma, venne lavato ripetutamente con acqua fredda.

La determinazione che facemmo consistette nel calcinare una quantità pesata di sostanza in corrente d'idrogeno. Il prodotto della riduzione poteva essere una mescolanza di UrO_2 e Co metallico o un composto dell'ossido di cobalto coll'ossido d'uranio. Il residuo ottenuto si presenta come una polvere nera omogenea, anche se osservata al microscopio. È difficilmente solubile completamente nell'acido nitrico concentrato e caldo.

(1) H. Rose, *Quantitative Analyse*, 345.

gr. 0,5582 di sostanza dettero gr. 0,3625 di residuo, corrispondenti a 64,93 per cento.

	calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot \text{UrO}_2\text{Fl}_2$		calcolato per $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 2\text{UrO}_2\text{Fl}_2$
$\text{UrO}_2 + \text{Co}$	62,61	$\text{UrO}_2 + \text{Co}$	71,89
$\text{UrO}_2 \cdot \text{CoO}$	65,02	$2\text{UrO}_2 \cdot \text{CoO}$	73,08

La determinazione fatta, rende quindi molto probabile per il sale d'uranio da noi ottenuto la prima delle due formole citate.

8°. Fluooossivanadato di luteocobalto $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 5\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 7\text{HFl}$.

È uno dei meno stabili fra i sali ottenuti perchè tende molto a ridursi, il che si riconosce dal colore verdognolo che prende col tempo. Si ottenne nel modo migliore aggiungendo a un eccesso di soluzione fluoridrica diluita di metavanadato ammonico il fluoridrato o il carbonato luteo. Si raccolse sul filtro il precipitato, si lavò con acqua acidulata con HFl, si asciugò bene fra carta, e si conservò nell'essiccatore, tenendolo in una capsula di platino. Fu analizzato subito perchè ben presto si alterava.

Per l'analisi, si precipitò il cobalto con idrato potassico dopo avere scacciato il fluoro mediante acido solforico, e nel filtrato alcalino si determinò il vanadio acidificandolo con acido solforico, riducendo con SO_2 allo stato di V_2O_4 , e titolando poi con permanganato, secondo le indicazioni date da Gibbs (1).

I risultati furono i seguenti:

- I gr. 0,1968 dettero gr. 0,0287 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02109 di Co. Richiesero poi c. c. 8,9 di KMnO_4 decinormale, corrispondenti a gr. 0,04558 di V.
- II gr. 0,3684 dettero gr. 0,0544 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,03997 di Co; e richiesero c. c. 16,5 di KMnO_4 , corrispondenti a gr. 0,08449 di V.
- III gr. 0,2340 dettero gr. 0,0356 di Co_3O_4 corrispondenti a gr. 0,02616 di Co; e richiesero c. c. 10,86 di KMnO_4 , corrispondenti a gr. 0,05561 di V.
- IV gr. 0,2028 di sostanza col metodo di Penfield adoperarono c. c. 22,34 di NH_3 ventesimonormale, corrispondenti a gr. 0,06363 di Fl.

Da questi dati si ha:

	Trovato per cento					Calcolato per $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Fl}_3 \cdot 5\text{VO}_2\text{Fl} \cdot 7\text{HFl}$
	I	II	III	IV	Media	
Co	10,72	10,85	11,18	—	10,91	10,86
V	23,16	22,94	23,76	—	23,29	23,53
Fl	—	—	—	31,22	31,22	31,42

(1) Proc. of the am. Acad. of arts and sciences; 1885, 52.

Se consideriamo brevemente la composizione dei composti da noi ottenuti in confronto con quella dei fluosali e fluoossisali dei metalli alcalini, vediamo che solamente pochi corrispondono a questi. Il fluoborato e il fluotitanato sono normali fino ad un certo punto, hanno però la proprietà di fissare acido fluoridrico.

Ciò non è del resto molto strano, perchè tale proprietà è posseduta da altri fluosali, a mo' d'esempio dal sale di Marignac⁽¹⁾ $\text{NbO Fl}_3 \cdot 3\text{K Fl} \cdot \text{H Fl}$. Questo sale poi si conosce anche senza acido fluoridrico precisamente come il sale di titanio da noi ottenuto.

Ma più di questa, è degna di nota l'anomalia presentata dai sali di silicio, molibdeno, volframio. Il silicio come è noto dà coi fluoruri alcalini sali normali $\text{K}_2 \text{Si Fl}_6$ e solamente coll'ammonio un sale $(\text{NH}_4)_3 \text{Si Fl}_7$, mentre il molibdeno e il volframio forniscono fluoossisali in diversi rapporti, come $\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$; $2\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$; $3\text{NH}_4 \text{ Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$ e similmente $\text{K Fl} \cdot \text{W O}_2 \text{ Fl}_2$; $2\text{K Fl} \cdot \text{W O}_2 \text{ Fl}_2$. Nessun sale però di questi tre elementi presenterebbe il rapporto del nostro, il quale corrisponderebbe a un sale alcalino ipotetico $3\text{K Fl} \cdot 2\text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$, analogo per composizione al sale di uranio $3\text{K Fl} \cdot 2\text{Ur O}_2 \text{ Fl}_2$ e al sale di vanadio $3\text{K Fl} \cdot 2\text{V O}_2 \text{ Fl}$. I nostri sali potrebbero anche considerarsi come del tipo $\text{K Fl} \cdot \text{Mo O}_2 \text{ Fl}_2$ ammettendo però che solamente due delle tre valenze del radicale luteo abbiano preso parte alla formazione del sale doppio. Un indizio si avrebbe forse nella tendenza del sale di molibdeno a trattenere acido fluoridrico.

Interessante è il sale di uranio; esso per la sua composizione sembrerebbe corrispondere ai sali degli alcali $3\text{K Fl} \cdot \text{Ur O}_2 \text{ Fl}_2$, che come è noto si formano a preferenza degli altri.

Il sale, finalmente, di vanadio è molto strano, ma sono forse meno strani i rapporti coi quali i fluoruri e gli ossifluoruri di vanadio si uniscono ai fluoruri alcalini?

Noi siamo i primi a credere che i fluosali e fluoossisali da noi descritti, non siano gli unici che il fluoruro di luteocobalto darà coi fluoruri degli elementi da noi studiati. Basta scorrere la serie dei loro fluosali complessi, per rimanere colpiti dalla varietà dei rapporti con cui si uniscono ai fluoruri alcalini. Ognuno sa quanta influenza abbiano sulla composizione dei composti che si ottengono, le condizioni dell'esperienza, specialmente la concentrazione dei corpi reagenti e l'acidità della loro soluzione. Noi non abbiamo cercato di modificare molto queste condizioni, come sarebbe certamente interessante di fare; noi volevamo avere solamente dei dati che ci avessero in seguito servito come punti di confronto tra la serie lutea e le serie analoghe pentammin- e tetramminrosee, per vedere cioè come la sostituzione di una o due molecole d'ammoniaca del radicale basico con molecole d'acqua, modifichi la capacità di dare fluosali e la loro composizione.

(1) Annales de chimie et phys. [4] VIII, 34.