

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

- Punto di congelazione del benzolo: + 5°,72.
- I. gr. 0,3108 di sostanza, disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, portano il punto di congelazione di questo a + 5,40°.
- II. gr. 0,4038 di sostanza disciolti in gr. 13,0380 di benzolo, ne portano il punto di congelazione a + 5,32°.

Peso molecolare calcolato per	Trovato		
I.	II.	III.	
$\begin{array}{c} \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \\   \\ \text{NC} - \text{C} - \text{C} - \text{CN} \\   \quad   \\ \text{H}^5\text{C}^2\text{OOC} \quad \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array} + 1\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	395	364	377

Il nostro prodotto fu anche sottoposto alla distillazione; ma questa non potè effettuarsi nè a pressione ordinaria, nè nel vuoto, poichè esso si decomponeva con violenza.

**Chimica.** — *Su di un ossifluoruro di Uranio* (1). Nota di F. GIOLITTI e G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. PATERNO.

Quando si trattano con acido fluoridrico le soluzioni di sali uranosi ( $\text{Ux}'_4$ ), o quando si riducono le soluzioni di sali di uranile ( $\text{UO}_2 \text{x}'_2$ ) in presenza di acido fluoridrico, si ottiene un precipitato di un bel color verde, a struttura polverosa e quasi completamente insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti. Questo composto che, (come uno di noi ha mostrato) (2), si presta assai bene alla determinazione quantitativa dell'uranio, deve evidentemente essere, per il suo modo stesso di formarsi, della forma  $\text{Ux}'_4$ . In fatti  $\text{UF}_4$  fu appunto la formola che pel primo Bolton (3) assegnò a questo composto: bisogna però notare che tale formola fu dedotta dal Bolton in base a risultati analitici molto discordanti (fino ad aversi differenze del 5-6 per 100 nella determinazione dell'uranio e del 3-4 per 100 in quella del fluoro), discordanza perfettamente spiegabile quando si tenga conto della difficoltà che presenta la purificazione del fluoruro uranoso preparato facendo agire l'acido fluoridrico sull'ossido salino di uranio  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

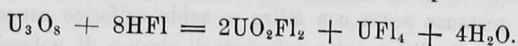
Il Bolton osserva che, trattando l'ossido salino di uranio  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$ ) con soluzione di acido fluoridrico, si ottiene una soluzione gialla contenente un ossifluoruro dell'uranio esavalente, e una polvere verde che egli riconosce per un fluoruro dell'uranio tetravalente e a cui, come dicemmo, dà la formola

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, giugno 1904.

(2) Gazz. Chim. It., t. XXXIV, II, pag. 166.

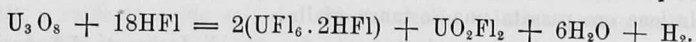
(3) Jahresberichte 1866, pag. 209; Zeitschr. f. chem. [2] 353.

UFl<sub>4</sub>. La reazione si spiega allora in modo assai semplice:



Il Bolton ottenne anche un fluoruro di uranio verde, simile al precedente, trattando con acido fluoridrico una soluzione di cloruro uranoso UCl<sub>4</sub>. A questo fluoruro egli dà la formola UFl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, dedotta però soltanto dalla determinazione dell'uranio.

Più tardi il Ditte (1) ristudiò questi fluoruri, ai quali assegnò (senza però indicare nei diversi lavori nè i metodi d'analisi seguiti, nè i risultati analitici ottenuti) formole totalmente diverse, e (crediamo lo si possa affermare) assai poco verosimili. Egli infatti pel fluoruro verde, insolubile, propone la formola UO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>, mentre al sale giallo che rimane disciolto, dà la formola UFl<sub>6</sub>.8HF. Mettendo poi in relazione il passaggio di un atomo di uranio dell'ossido salino (UO<sub>2</sub> + 2UO<sub>3</sub>) dalla formola tetravalente alla esavalente, con lo sviluppo di idrogeno, che egli avrebbe constatato con certezza nella reazione fra acido fluoridrico e ossido uranoso-uranico, propone per la reazione stessa la equazione:



Nel 1883 lo Smithells (2) ripetendo le esperienze di Bolton e Ditte e le analisi dei prodotti ottenuti, ritornò alle formole del Bolton. Però anche le analisi dello Smithells non sono concordanti: basti ricordare che, le due determinazioni di fluoro, sulle quali egli si basa per confermare la formola di Bolton UFl<sub>4</sub> pel sale verde, danno rispettivamente le percentuali di fluoro 24,94 e 26,53, mentre il numero calcolato sarebbe, per UFl<sub>4</sub>, 24,05.

Tale discordanza può dipendere sia dalla impurezza del sale analizzato, sia dall'imperfezione del metodo analitico usato (riscaldamento con carbonato sodico e precipitazione con cloruro di calcio del liquido di lisciviazione). Come si vede, sulla composizione di questi corpi non esistevano sin qui dati sicuri; ed è appunto per ciò che (dato soprattutto l'interesse che il fluoruro uranoso può presentare nell'analisi dei composti dell'uranio) cercammo di portarvi un po' di luce, usando metodi di analisi migliori e cercando di preparare i sali studiati con metodi che ne permettessero la purificazione più completa.

Quanto al metodo di analisi per la determinazione dell'uranio, notiamo che, nel nostro caso, non avendo altre sostanze fisse, bastava calcinare fortemente la sostanza fino a peso costante in crogiuolo aperto per pesare il residuo come U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, oppure far la calcinazione in corrente di idrogeno per ottenere l'ossido uranoso UO<sub>2</sub>. I risultati ottenuti coi due metodi si coincidono sempre assai bene fra loro, cosicchè il secondo metodo fu sempre usato come controllo.

(1) Comptes Rendus, 91, pagg. 115 e 166.

(2) Journ. Chem. Soc., XLIII, pag. 125.

La determinazione del fluoro fu fatta col metodo di Penfield<sup>(1)</sup>, trattando cioè la sostanza secca con silice e acido solforico concentrato, raccogliendo il fluoruro di silicio nella soluzione di cloruro di potassio in una miscela a parti uguali di alcool ed acqua e titolando con soluzione N/10 di idrato sodico l'acido cloridrico che si libera. Il metodo, provato con fluoruri di composizione nota, diede buoni risultati.

Preparammo prima di tutto il fluoruro uranoso seguendo esattamente il metodo indicato successivamente da Bolton, Ditte e Smithells. L'ossido salino  $U_3O_8$ , preparato calcinando fortemente in contatto dell'aria, fino a peso costante, l'acetato di uranile, o il carbonato doppio di uranile e di ammonio (sali che meglio di tutti si prestano a essere perfettamente purificati per cristallizzazione), fu trattato in porzioni di 5-10 grammi con un eccesso di soluzione di acido fluoridrico al 30%. La reazione avvenne con sensibile riscaldamento, senza però che si potesse notare il più piccolo sviluppo di gas; e, dopo circa due ore, l'ossido era totalmente trasformato in una polvere verde insolubile, tanto fine da passare attraverso i filtri a fibra più compatta, mentre in soluzione era passata una sostanza gialla.

La polvere verde era evidentemente formata di due parti differenti, almeno per le loro proprietà fisiche: infatti, agitando il liquido in cui si era formata, e lasciandolo a sè qualche minuto, se ne raccolse rapidamente sul fondo della capsula una parte di colore verde-giallo, assai pesante, mentre l'altra parte, più fina, di colore verde-azzurro, rimase sospesa nel liquido per molte ore: decantando questa sospensione e ripetendo l'operazione più volte, si riuscì a separare le due parti, che, lavate lungamente per decantazione (fino a che le acque di lavaggio evaporate su lamina di platino non dessero più residuo fisso), furono asciugate fra carta, seccate a 100° e analizzate separatamente.

Per la parte leggera si ottennero i seguenti risultati:

- I) Per gr. 0,2763 di sostanza, tratta col metodo di Penfield, si impiegarono  $cm^3$  6,23 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0355 di fluoro.
- II) Per gr. 0,3270 di sostanza, trattata come sopra, si impiegarono  $cm^3$  7,15 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0407 di fluoro.
- III) (da un'altra preparazione). Per gr. 0,3585 di sostanza, trattata come prima, si impiegarono  $cm^3$  7,15 di soluzione N/10 di idrato sodico, pari a gr. 0,0407 di fluoro.
- IV) Gr. 0,2974 di sostanza diedero gr. 0,2449 di  $UO_2$ , pari a gr. 0,2159 di uranio.
- V) Gr. 0,2605 di sostanza diedero gr. 0,2130 di  $UO_2$ , pari a gr. 0,1878 di uranio.

(1) Am. Chem. Journ., 1879, (27).

VI) Gr. 0,3070 di sostanza diedero gr. 0,2499 di  $\text{UO}_2$ , pari a gr. 0,2203 di uranio.

Riassumendo:

	Calcolato per $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ %	Trovato		
		I	II	III
Fl	11,57	12,81	12,14	11,36
		IV	V	VI
U	72,60	72,61	72,09	71,75

Queste analisi, sebbene un po' discordanti fra di loro, non possono lasciar dubbio sulla composizione del fluoruro verde, il quale è perciò un ossifluoruro uranoso. A confermare che in questo sale l'uranio entri come tetravalente e non come esavalente, come vorrebbe il Ditte, vale la titolazione come permanganato potassico della sua soluzione solforica. Una quantità pesata del fluoruro verde, asciugato solo fra carta e contenente il 70,90 % di uranio, fu sciolta a caldo in acido solforico diluito e alla soluzione verde ottenuta fu aggiunta, dopo raffreddamento, tanta soluzione titolata di permanganato potassico, da ottenere una leggiera colorazione rosea permanente, il cui apparire è facilmente distinguibile dal color giallo-chiaro che la soluzione assume quando la maggior parte del sale uranoso si è trasformata in sale di uranile. I risultati sono i seguenti:

I) Per gr. 0,5425 di sostanza, corrispondenti a gr. 0,3846 di uranio, si impiegarono  $\text{cm}^3$  77,2 di soluzione di permanganato potassico, della quale ogni  $\text{cm}^3$  conteneva gr. 0,000333 di ossigeno attivo: cioè in tutto furono ceduti gr. 0,0257 di ossigeno.

II) Per gr. 0,2984 di sostanza, corrispondenti a gr. 0,2115 di uranio, si impiegarono  $\text{cm}^3$  42,4 della stessa soluzione di permanganato potassico, cioè furono ceduti gr. 0,0141 di ossigeno.

Quantità di ossigeno necessaria per trasformare il sale  $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in fluoruro di uranile:

Calcolata	Trovata
I) gr. 0,0258	gr. 0,0257
II) " 0,0142	" 0,0141

Resta perciò stabilito con certezza, che la parte insolubile più leggera del prodotto della reazione fra l'ossido salino di uranio e l'acido fluoridrico è costituita da un ossifluoruro uranoso.

È notevole il fatto che da questa sostanza non ci è mai riuscito di ottenere per calcinazione, comunque variassimo le condizioni di esperienza, i cristalli bianchi che lo Smithells indica come  $\beta$ . fluoruro di uranile; cristalli che invece (come diremo in seguito), ottenemmo da fluoruri di costituzione analoga a questo. L'ossifluoruro uranoso ottenuto nel modo indicato, si tra-

sforma sempre, per moderata calcinazione, in una polvere rossa, che non avemmo il tempo (1) di analizzare, ma che per i suoi caratteri e per il rapporto del suo peso a quello dell'ossifluoruro dal quale si forma, crediamo poter affermare sia triossido di uranio  $UO_3$ . Infatti:

I) Gr. 0,2974 diedero gr. 0,2604 della polvere rossa.

II) Gr. 0,3328 diedero gr. 0,2908 della polvere rossa.

Peso di ossido  $UO_3$  corrispondente a  $UOFl_2 \cdot 2H_2O$ :

Calcolato %	Trovato %	
	I	II
87,21	87,56	87,38

La polvere verde pesante (che non si può certo separare completamente dall'altra più leggera) diede all'analisi i seguenti risultati:

I) Per gr. 0,2828 di sostanza, trattata secondo il metodo di Pennfield, si impiegarono  $cm^3$  6,93 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0395 di fluoro.

II) Gr. 0,3925 di sostanza diedero gr. 0,3080 di ossido salino di uranio, pari a gr. 0,2715 di uranio.

Cioè:

I) Fluoro	13,97 %
II) Uranio	69,17 %

Ciò mostra che, nella reazione fra l'ossido  $U_3O_8$  e l'acido fluoridrico, si forma anche qualche composto che contiene più fluoro dell'ossifluoruro: forse anche il composto  $UFl_4$  di Smithells: non potemmo però mai isolare un corpo di tale composizione. Analizzammo anche il residuo giallo che si ottiene evaporando la soluzione gialla formatasi nella reazione fra  $U_3O_8$  e  $HFl$ . Esso corrisponderebbe alla formola  $UO_2Fl_2 \cdot 2H_2O$ .

Infatti:

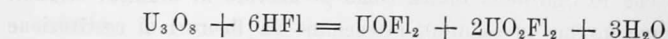
I) Gr. 0,3740 di sostanza diedero gr. 0,2960 di  $UO_2$ , pari a gr. 0,2610 di uranio.

II) Per gr. 0,6157 di sostanza si impiegarono  $cm^3$  11,7 di soluzione N/10 di idrato sodico, pari a gr. 0,0657 di fluoro.

Cioè:

Calcolato % per $UO_2Fl_2 \cdot 2H_2O$		Trovato
U	69,24	I) 69,78
Fl	11,03	II) 10,26

Resta così nettamente stabilita la natura di questi composti e l'andamento della reazione fra l'ossido salino di uranio e l'acido fluoridrico:



(1) Dovendo le presenti ricerche servire per tesi di laurea di uno di noi.

Mentre le formole dello Smithells rendono ragione in modo più esatto della reazione, perchè attribuiscono al fluoruro verde la composizione di un sale uranoso, come è richiesto necessariamente dal fatto del suo formarsi per riduzione dei sali di uranile (Bolton), tuttavia si avvicinano molto più al vero le analisi del Ditte: per persuadersene basta confrontare le composizioni centesimali prima riferite, per l'ossifluoruro  $\text{UOFl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e pel fluoruro di uranile  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$ .

**Chimica.** — *Preparazione elettrolitica del nitrato cerico-ammonico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. PLANCHER e G. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra i composti più notevoli del cerio è certo da annoverarsi il nitrato cerico-ammonico  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Esso serve a separare il cerio dal lantanio, dal neodimio, dal praseodimio e dal samario ed ha assunto grande importanza <sup>(2)</sup> soprattutto per la preparazione dei sali di cerio puri, richiesti dall'industria delle reticelle Auer per l'illuminazione.

La sua preparazione presenta diverse difficoltà quando lo si voglia ottenere mescolando i due sali: nitrato cerico e nitrato ammonico. Bisogna anzitutto preparare il nitrato cerico partendo dall'idrato corrispondente, giacchè l'ossido cerico puro è insolubile in acido nitrico. L'idrato cerico si ottiene o da un sale cerico, o dall'idrato ceroso a mezzo di un ossidante, per esempio l'acqua ossigenata, nel qual caso il perossido idrato dapprima formatosi deve essere ricondotto ad idrato cerico scaldandolo a  $130^\circ$ . Questi procedimenti presentano l'inconveniente che l'idrato cerico si filtra difficilmente, e perciò difficilmente e solo dopo ripetuti lavaggi si può liberare dai sali solubili che lo accompagnano.

La soluzione poi dell'idrato cerico in acido nitrico avviene con parziale riduzione e riduzione si ha pure nella concentrazione della soluzione. Tutto ciò diminuisce il rendimento in nitrato cerico-ammonico.

Il quesito di preparare il nitrato cerico-ammonico per ossidazione diretta del nitrato ceroso-ammonico che si ottiene assai facilmente, fu posto la prima volta da Schottländer <sup>(3)</sup>. I mezzi ossidanti da lui consigliati, l'acqua ossigenata, ed il biossido di piombo, non sono convenienti allo scopo. L'acqua

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola Superiore di agraria della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Auer v. Welsbach, *Monatsh. f. Ch.*, 5-508.

<sup>(3)</sup> *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 25, 379.