

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

Analisi:

% Calcolato per $C_{17}H_{18}N_4ClO_7$		Trovato	
C	48,52	48,83	48,55
H	3,09	3,31	3,22

Queste analisi ci fanno certi che è avvenuta l'eliminazione di acido cloridrico ed il passaggio dalla diclorometildimetilindolenina alla β -cloro- α , γ -dimetil-chinolina. Infatti la base liberata da questo picrato cristallizzata dall'alcool diluito, è perfettamente incolore, fonde a 75° , si presenta in aghi setacei e non dà più l'ossima.

% Calcolato per $C_{11}H_{10}NCl$		Trovato	
C	68,93	68,80	
H	5,22	5,44	

In questo modo le previsioni fatte da uno di noi (Plancher) sono completamente verificate, ed è spiegato in modo completo il meccanismo di trasformazione del pirrolo in β -cloropiridina, l'interessantissima reazione di Ciamician e Dennstedt⁽¹⁾ che finora non ha l'eguale in tutta la chimica organica.

Riferiremo fra breve su questo argomento in modo più diffuso.

Chimica. — Sull'ossidazione del pirrolo ad imide maleica.

Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — Sui fluoruri dell'Uranio tetravalente.

Nota di F. GIOLITTI e G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Stabilita la composizione dell'ossifluoruro uranoso, preparammo in vari modi i fluoruri di uranio della forma Ux'_4 , per tentare, se fosse possibile di ottenere il fluoruro UFl_4 dello Smithells. Ottenemmo però sempre ossifluoruri.

1) In una soluzione acquosa di cloruro di uranile, acida per acido cloridrico e contenuta in un vaso cilindrico di vetro, fu immersa una lamina di platino funzionante come catodo, mentre l'anodo era costituito da un'altra lamina immersa nell'acido cloridrico concentrato, contenuto in un vaso poroso

⁽¹⁾ Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. ital., XI, 300; Ciamician e Silber, ibid., XVII, 11.

pescante nella soluzione del cloruro. Facendo l'elettrolisi con una corrente di f. e. m. di circa 8 volts, dopo 5-6 ore, la soluzione ha preso un bel colore verde-smeraldo e tutto il cloruro di uranile è trasformato in tetracloruro UCl_4 . Trattando allora la soluzione con un eccesso di acido fluoridrico, ottenemmo un precipitato verde che lavammo ripetutamente con acqua per decantazione e sul filtro, seccammo a 100° e analizzammo nel solito modo:

I) Per gr. 0,6873 di sostanza si impiegarono cm^3 14,1 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a grammi 0,08037 di fluoro.

II) Per gr. 0,7259 di sostanza si impiegarono cm^3 14,7 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,08379 di fluoro.

III) Gr. 1,6422 di sostanza diedero gr. 1,3442 di UO_2 , pari a gr. 1,1852 di uranio.

Cioè:

Calcolato % per $UFl_2 \cdot 2H_2O$		Trovato %	
Fl	11,37	I) 11,69	II) 11,12
U	72,60	III) 72,17	

2) Una soluzione acquosa di formiato di uranile, ottenuta sciogliendo l'ossido UO_2 nell'acido formico acquoso, fu esposta per due giorni alla luce diretta del sole fino a che prese un bel colore verde-smeraldo: trattandola allora con acido fluoridrico, ottenemmo un precipitato verde che seccammo a 100° e analizzammo come al solito.

I) Per gr. 0,5505 di sostanza si impiegarono cm^3 10,9 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0621 di fluoro.

II) Gr. 0,3011 di sostanza diedero gr. 0,2464 di UO_2 , pari a gr. 0,2172 di uranio.

Calcolato % per $UOFl_2 \cdot 2H_2O$		Trovato %	
Fl	11,57	I) 11,28	
U	72,60	II) 72,15	

3) Una soluzione di fluoruro di uranile acida per acido fluoridrico (ottenuta sciogliendo l'ossido UO_2 in un eccesso di acido fluoridrico) fu ridotta in una ordinaria capsula per elettrolisi di Classen, nelle condizioni già indicate da uno di noi (1). Il precipitato verde ottenuto fu seccato a 100° e analizzato nel solito modo:

I) Per gr. 0,3730 di sostanza si impiegarono cm^3 8 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,0456 di fluoro.

II) Gr. 0,5133 di sostanza diedero gr. 0,4216 di UO_2 , pari a gr. 0,3717 di uranio.

Calcolato % per $UOFl_2 \cdot 2H_2O$		Trovato %	
Fl	11,57	I) 12,22	
U	72,60	II) 72,41	

(1) Gazz. chim. it., XXXIV, II, pag. 166.

4) Porzioni di 5-6 grammi di carbonato doppio di uranile e di ammonio furono sciolte in eccesso di acido fluoridrico e le soluzioni portate con acqua al volume di circa 100 cm³, furono sottoposte, nel solito modo, alla riduzione nella capsula elettrolitica di Classen. Si ottennero così precipitati verdi, pesanti, di aspetto simile ai precedenti, ma anche più facili a lavarsi per decantazione e sul filtro. Questa sostanza seccata a 100° contiene ammoniaca, e riscaldata debolmente in crogiuolo di platino, emette fumi bianchi che furono riconosciuti per fluoruro di ammonio. L'analisi diede i seguenti risultati:

- I) Per gr. 0,4663 di sostanza si impiegarono cm³ 13,3 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,07581 di fluoro.
- II) Per gr. 0,5938 di sostanza si impiegarono cm³ 17,2 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,09804 di fluoro.
- III) Per gr. 0,2753 di sostanza si impiegarono cm³ 8,05 di soluzione N/10 di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,04588 di fluoro.
- IV) Gr. 0,6273 di sostanza diedero gr. 0,5100 di U₃O₈, pari a gr. 0,4326 di uranio.
- V) Gr. 0,3712 di sostanza diedero gr. 0,2872 di UO₂, pari a gr. 0,2533 di uranio.
- VI) Gr. 0,3828 di sostanza, riscaldati leggermente in crogiuolo di platino fino al cessare dello svolgimento di fumi bianchi di fluoruro di ammonio, perdettero gr. 0,0416.
- VII) Gr. 1,4245 di sostanza, trattata come prima, perdettero gr. 0,1569.
- VIII) Distillando gr. 0,9110 di sostanza con soluzione di idrato potassico e raccogliendo il distillato in soluzione N. di acido cloridrico, se ne neutralizzarono cm³ 2,5 corrispondenti a gr. 0,04515 di NH₄.
- IX) Con gr. 1,0311 di sostanza, trattati nello stesso modo, si neutralizzarono cm³ 2,8 di soluzione N. di acido cloridrico corrispondenti a gr. 0,0504 di NH₄.
- X) Con gr. 1,0129 di sostanza, trattati nello stesso modo, si neutralizzarono cm³ 2,9 di soluzione N. di acido cloridrico corrispondenti a gr. 0,0522 di NH₄.
- XI) Per gr. 0,3328 della sostanza, scaldata debolmente fino a peso costante (fino a che cessasse lo sviluppo dei fumi di NH₄F), trattati col metodo di Pennfield, si impiegarono cm³ 7,1 di soluzione N/10 di idrato sodico corrispondenti a gr. 0,04047 di fluoro.
- XII) Per gr. 0,4848 della sostanza, trattata nello stesso modo, si impiegarono cm³ 10,5 di soluzione N/10 di idrato sodico corrispondenti a gr. 0,05985 di fluoro.

Calcolato % per UOFl ₂ NH ₄ Fl . H ₂ O	Trovato %											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
U	68,83	—	—	—	68,96	68,26	—	—	—	—	—	—
Fl ₂	16,41	16,26	16,51	16,66	—	—	—	—	—	—	—	—
Fl ₂ nel residuo UOFl ₂ . H ₂ O	12,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,16	12,35
NH ₄ Fl	10,65	—	—	—	—	10,87	11,01	—	—	—	—	—
NH ₄	5,18	—	—	—	—	—	—	4,96	4,89	5,15	—	—

Come si vede, questi risultati analitici concordano bene con quelli calcolati per la formola UOFl₂ . NH₄Fl . H₂O.

Notiamo in fine che, da quest'ultimo ossifluoruro, come pure da quelli ottenuti dalla soluzione tetracloruro 1) e per riduzione della soluzione del fluoruro di uranile 3), si ottiene facilmente, per calcinazione in crogiuolo di platino, il corpo cristallino, bianco descritto dallo Smithells come modificazione β del fluoruro di uranile. Essendo la trasformazione sempre incompleta, la separazione di questo corpo (come notò Smithells) è assai difficile e non avemmo il tempo di compierne lo studio.

Notiamo però che è assai probabile che esso sia realmente il fluoruro di uranile anidro (prodotto di ossidazione dell'ossifluoruro uranoso), mentre che il fluoruro giallo che lo Smithells chiama modificazione α del fluoruro di uranile, non ne differisce che per contenere due molecole di acqua. Infatti, trattando con acqua fredda l'ossifluoruro uranoso parzialmente trasformato per calcinazione in cristalli bianchi, questi soli si sciolgono e la loro soluzione gialla, evaporata a bagno d'acqua, lascia un residuo giallo quasi amorfo, identico a quello ottenuto per evaporazione della soluzione fluoridrica di U₃O₈ e di cui demmo già le analisi. Di questo residuo potemmo fare solo una determinazione di uranio che ci diede il 69,12 % del metallo, numero che concorda bene con quello calcolato per UO₂Fl₂ . 2H₂O : 69,24 %. Del resto, mentre le analisi riferite dallo Smithells pel sale cristallino bianco (modificazione β) concordano bene coi valori calcolati pel residuo anidro UO₂Fl₂, quelle ch'egli riferisce pel sale amorfo giallo (modificazione α) anzichè colla formola UO₂Fl₂ ch'egli ammette, concordano piuttosto con la formola UO₂Fl₂ . 2H₂O. Infatti egli trova dal 9,75 % al 10,59 % di fluoro; e per la formola UO₂Fl₂ . 2H₂O si calcola l'11,03 % mentre per UO₂Fl₂ si calcola il 12,26 %.

Per completare queste ricerche riprenderemo lo studio dell'ossifluoruro di Smithells.