

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che l'uranio, accanto agli ossidi U_2O_3 , UO_2 , UO_3 , di cui si conoscono numerosi derivati salini, forma un perossido, del tipo dell'acqua ossigenata, UO_4 , o piuttosto $UO_2(O_2)$, la cui storia chimica deve considerarsi tutt'altro che completa. Non è stato studiato infatti che qualche persale (peruranati dei metalli alcalini ⁽¹⁾ e dei metalli alcalinoterrosi e pesanti) ⁽²⁾, mentre si ignora affatto la composizione di altri suoi derivati, noti solo qualitativamente (cito, fra gli altri, la sostanza cui si deve la colorazione arancio intensa che si osserva aggiungendo acqua ossigenata a un sale di uranile in presenza di un eccesso di carbonato ammonico) e non si sa nulla sui composti che si formano in determinate condizioni nelle quali le soluzioni dei sali di uranile cambiano il tono del loro colore per aggiunta di acqua ossigenata, senza dar luogo alla formazione di nessun precipitato. Così pure non è ancora stabilito con certezza quale è il tipo più ossigenato di perossido che l'uranio può dare, sebbene il Fairley affermi di avere ottenuto, in condizioni fino ad ora non riprodotte, il perossido UO_6 (cioè $U(O_2)_3$) e sebbene il Pissarjewsky dalle sue misure di conducibilità del peruranato sodico abbia dedotto l'esistenza di vari acidi peruranici, con argomenti, per vero dire, non molto solidamente basati dal punto di vista sperimentale ⁽³⁾.

Essendo mia intenzione portare qualche contributo allo studio dei derivati solubili del perossido di uranio, ho voluto, come lavoro preliminare, esaminare il lato estremo della questione e determinare intanto le condi-

⁽¹⁾ Fairley, Jour. Chem. Soc., 1, 1877 (127-141).

⁽²⁾ Melikoff e Pissarjewsky, Ber., 30, (2902-2907).

⁽³⁾ Il Pissarjewsky (Zeit. physik. Ch., 43, 166) trova che la conducibilità equivalente del peruranato sodico Na_4UO_8 aumenta colla diluizione fino ad un certo punto, per poi retrocedere leggermente, e ne conclude che nelle soluzioni più concentrate si ha che fare col sale, fortemente idrolizzabile, dell'acido debolissimo H_4UO_8 , mentre nelle soluzioni diluite da questo si forma, per eliminazione di H_2O_2 , l'acido H_4UO_7 , che è un po' più forte, e il cui sale sodico è per conseguenza meno idrolizzabile, diminuendosi così la quantità di $NaHO$ libera, che è il composto più conducibile. Ma è facile riconoscere, con ovvie considerazioni basate sulla legge dell'azione di massa, che il sale dell'acido H_4UO_7 , se questo è più forte dell' H_4UO_8 , dovrebbe formarsi fin dalle soluzioni più concentrate, (tranne non si voglia ammettere che quello della sua formazione idrolitica, $H_4UO_8 + H_2O = H_4UO_7 + H_2O_2$ è un processo che ha luogo solo lentamente), mentre la diminuzione di conducibilità nelle soluzioni più diluite è dovuta secondo ogni verosimiglianza all'azione dell'inevitabile CO_2 sulla soluzione fortemente alcalina.

zioni in cui ha luogo la precipitazione quantitativa del perossido dalle soluzioni dei sali di uranile, studiandone in pari tempo le possibili applicazioni analitiche.

Il perossido di uranio, UO_4 , che si ottiene facilmente allo stato idrato come precipitato giallocitrino trattando con H_2O_2 le soluzioni di molti sali di uranile, presenta in grado assai meno spiccato le proprietà anfotere, acido-basiche, che gode il triossido di uranio da cui esso deriva. Così i peruranati alcalini, come risulta da studi antichi e recenti (¹), sono notevolmente idrolizzati in soluzione, mentre gli uranati costituiscono precipitati di composizione costante, e, in quanto alle soluzioni acide di perossido di uranio, è ancora assai dubbio se questo vi sussista come tale, o se esse non siano semplici miscugli di acqua ossigenata e sale di uranile. Una tale inattività chimica fa supporre in questa sostanza, secondo la teoria della elettroaffinità di Abegg e Bodländer, una insolubilità assai spinta; e ciò risulterebbe infatti dalle osservazioni del Fairley, che non ha trovato uranio nelle soluzioni da cui si è precipitato, in ambiente quasi neutro, il perossido UO_4 : ma tuttavia non ho giudicato inutile, soprattutto in vista delle applicazioni analitiche, determinare direttamente la solubilità a freddo e a caldo del perossido idrato in acqua pura o in soluzione diluita (circa $\frac{\text{N}}{10}$) di cloruro ammonico (il cui uso, come vedremo, è necessario per la lavatura del precipitato), essendo possibile che in queste condizioni il perossido dapprima formato si idrolizzi a lungo andare con formazione di H_2O_2 e di triossido di uranio, la cui insolubilità non è completa. Per le determinazioni in acqua pura ho precipitato con H_2O_2 l'acetato di uranile diluito, lavando poi a fondo su filtro il perossido così ottenuto (che passò in parte allo stato di sospensione colloidale) e sbattendolo poi con acqua per lo spazio di due ore (operando alla temperatura ordinaria di 20°) e per circa 20 minuti (operando presso la temperatura di ebollizione, a 90° , su bagnomaria); poi fu filtrato, immediatamente o dopo prolungata sedimentazione, (nel caso del saggio a freddo) attraverso filtro Munktell, marca 00; in ambedue i casi fu necessaria una seconda filtrazione per avere un liquido perfettamente limpido. Una quantità misurata del filtrato (200 a 300 cc.) fu poi tirata a secco in capsula di platino (metallo che non si era usato per la dissoluzione vera e propria a causa della decomposizione catalitica che esercita sui perossidi) e il residuo, ripreso con poche gocce di acido nitrico, calcinato e pesato in crogiolo di porcellana. Per la solubilità in cloruro ammonico $\frac{\text{N}}{10}$ si procedette in modo analogo, solo che prima di calcinare si eliminò il cloruro ammonico, tirando a secco

(¹) Pissarjewsky, *Zeit. phys. chem.*, 43 (163-166); Mazzucchelli e Barbero, *Rend. Soc. chim. Roma*, 23 giugno 1906.

ripetutamente con acido nitrico in capsula di porcellana, onde evitare la perdita di uranio per volatilizzazione come cloruro. Naturalmente si fecero saggi in bianco coi solventi soli. Ecco i risultati espressi in gr. di UO_3 riferiti a un litro di solvente :

	a freddo	a caldo
Acqua distillata	0,0061	0,0084
Cloruro ammonico $\frac{N}{10}$	0,0053	0,0088

Queste cifre, sebbene non la pretendano ad esattezza assoluta, mostrano che la insolubilità del precipitato, senza essere perfetta, è però notevole, e sufficiente per separazioni dove non sia necessaria una lavatura molto prolungata. Inoltre esse concordano a un bel circa colle esperienze del Fairley, il quale trovò il limite di sensibilità della reazione tra nitrato uranico e acqua ossigenata per una soluzione $\frac{1}{200000}$ rispetto a UO_3 , e mostrano così che il perossido non subisce decomposizione durante i trattamenti sopra riportati.

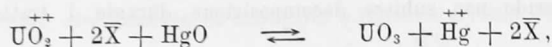
Se così completa è la insolubilità del perossido di uranio in liquidi neutri, in presenza di acidi liberi se ne ha invece solo una precipitazione parziale; questo è stato già notato dal Fairley, che ha osservato in generale l'influenza nociva degli acidi nitrico, cloridrico e soprattutto solforico. Per stabilire l'importanza relativa dei vari acidi, si trattò a freddo con un eccesso di H_2O_2 (1,4 volte la quantità necessaria) 100 cc. di diverse soluzioni, contenenti tutte gr. 0,3345 di uranio, una delle quali era 2N rispetto all'acido acetico, e tre altre $\frac{N}{10}$ rispetto agli acidi cloridrico, nitrico, solforico. La precipitazione non ebbe luogo immediatamente ma cominciò, nei primi tre acidi, dopo pochissimi minuti; e il giorno seguente, dopo raccolto e lavato su filtro il precipitato, si ebbero i seguenti risultati per la quantità di uranio venuta giù come perossido, e per quella rimasta in soluzione:

	Uranio precipitato	Uranio in soluzione
Acido acetico 2N	0,3194	0,0147
Acido cloridrico $\frac{N}{10}$	0,2962	0,0386
Acido nitrico $\frac{N}{10}$	0,2333	0,1010

Invece nel caso dell'acido solforico non si ebbe precipitato nè operando a freddo, nè su bagnomaria, nè per aggiunta di altra H_2O_2 . Solo dopo due

giorni cominciò a deporsi del perossido, di cui non fu più tenuto conto, perchè le condizioni della sua formazione non erano ormai più paragonabili alle altre.

Si vede dunque che si hanno realmente rilevanti differenze fra un acido e l'altro. Nel caso degli acidi acetico, cloridrico e, fino a un certo punto, nitrico, queste possono dirsi in relazione diretta col loro grado di dissociazione elettrolitica, ma l'acido solforico occupa a questo riguardo una posizione assolutamente anormale. Già in un altro caso simili differenze tra l'influsso dei vari anioni furono osservate dall'Alibegoff, il quale trovò che la precipitazione del triossido di uranio per mezzo dell'ossido mercurico è quantitativa in presenza di cloruri, parziale pei solfati, nulla pei nitrati (1). Qui peraltro la causa ne deve risiedere soprattutto nel diverso grado di ionizzazione dei sali mercurici che vengono a formarsi; il cloruro mercurico, infatti, ha assai tendenza alla formazione di anioni complessi, ed è poi, come si sa, assai poco ionizzato in soluzione; lo è invece, in modo presso che normale, il nitrato, mentre il solfato ha un comportamento intermedio. Dunque nella equazione generale di equilibrio



dove la massa attiva di HgO e di UO₃, come ossidi insolubili, è da considerarsi costante, il prodotto delle concentrazioni degli ioni nel membro a destra va diminuendo di valore a misura che si passa da $\bar{\text{NO}}_3$ a $\bar{\text{SO}}_4$ e a $\bar{\text{Cl}}$, e corrispondentemente deve spostarsi nello stesso senso l'equilibrio.

Una simile interpretazione non può addursi pel caso in questione, a cui restano due sole spiegazioni possibili: o la formazione di un solfato solubile di perossido di uranio, o una ionizzazione anormale del solfato di uranile, che emetterebbe assai pochi di quei cationi $\overset{++}{\text{UO}}_2$ cui è dovuta la formazione del perossido, secondo la equazione: $\overset{++}{\text{UO}}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{UO}_4 + 2\text{H}^+$.

L'esistenza di un solfato di perossido non è di per sè molto verosimile, nè se ne può trovare indizio nelle osservazioni che hanno fatto Fairley prima e Alibegoff poi sulla lenta precipitazione di UO₄ diversamente idrato da soluzioni solforiche di diversa concentrazione; anche esperienze che ho fatto io in questa direzione, non mi han portato che a risultati negativi. Credo assai più verosimile, sebbene la questione non sia ancora sperimentalmente matura, la esistenza di ioni complessi, forse di un acido uranilosolforico, dove le reazioni dell'uranile sarebbero, fino ad un certo punto, mascherate. A questo potrebbe obbiettarsi che in tal caso non dovrebbe neppure aversi precipitazione con HgO, mentre questa ha luogo, sia pure parzialmente, secondo

(1) Alibegoff, Lieb. Ann. 233, 147.

Alibegoff; ma, lasciando stare che l'A. non ci fornisce dati quantitativi in proposito, e che bisognerebbe a ogni modo tener conto, oltre che dei complessi uranici preesistenti, dei complessi mercurici che vengono a formarsi, è da osservare soprattutto che là si opera, per naturale necessità di cose, in soluzione neutra, e può ben darsi che l'acido esista ma non esistano inalterati in soluzione i suoi sali. Ciò dipende dal grado di ionizzazione rispettivo: citiamo, a questo proposito, il caso dei fluoridati acidi di potassio, KHFl_2 , KH_2Fl_3 , di cui non si conoscono i sali (¹). Tornerò su questo argomento trattando della precipitazione del perossido di uranio in presenza di solfati neutri. Intanto risulta dai saggi precedenti che se una debole acidità non ostacola la deposizione quantitativa del perossido, una concentrazione $\frac{N}{10}$ è già eccessiva anche se si tratti di acidi cloridrico o nitrico; l'acido solforico è addirittura da evitarsi; e in ogni caso è più sicuro sostituire, al poco acido inorganico libero, l'acido acetico, aggiungendo un acetato alcalino, di cui tuttavia, come vedremo, deve usarsi il minimo eccesso possibile.

Stabilite così le condizioni generali di precipitazione e la insolubilità del perossido, ne sono state esaminate le qualità analitiche per quanto concerne la facilità di lavarlo e di ottenerlo esente dai sali in presenza dei quali si è formato. Se si aggiunge un eccesso di acqua ossigenata alla soluzione diluita di un sale di uranile (preferibilmente acetato) il liquido si intorbida quasi subito per la formazione di fiocchetti leggeri, giallo-citrini, che si depongono dopo non molto tempo in precipitato soffice, e malamente decantabile. Portato su filtro, lo ostruisce in modo più o meno completo, e continuando a lavare con acqua, sia a freddo che all'ebollizione, lo attraversa parzialmente come sospensione opalescente. Si tratta di una delle solite manifestazioni dello stato colloide, a cui si può rimediare coll'uso di una soluzione diluita (circa $\frac{N}{10}$) di cloruro ammonico, ma il lavaggio resta sempre una operazione lunga. Se la reazione tra sale di uranile e acqua ossigenata ha luogo in presenza di sali estranei o acidi liberi, il precipitato di perossido, che si forma più o meno lentamente a seconda dei casi, è più denso, polverulento, e meglio lavabile; ma la migliore influenza è esercitata dal cloruro ammonico, purchè non in soluzione troppo diluita (circa normale). La precipitazione è quantitativa come nell'acqua pura, il perossido si depone puro e sottilmente sabbioso, e può facilmente essere decantato quasi a secco, all'incirca come il solfato di bario e l'ossalato di calcio. Qualche volta si deposita in parte sulle pareti del bicchiere, da cui però è bene staccarlo con una bacchetta di vetro (ciò che ha luogo senza difficoltà) se si vuole lavarlo

(¹) Da studi che ho in corso sulla solubilità dei fluosali nell'acido fluoridrico, sembra provata la esistenza del fluoridato potassico KHFl_2 in soluzione abbastanza concentrata.

completamente. Un moderato riscaldamento, non oltre 70°, per non decomporre l'acqua ossigenata, o un forte eccesso di questo reattivo accelera la formazione del precipitato, ma non ne cambia in nessun caso i caratteri. Così precipitato in presenza di cloruro ammonico, il perossido può lavarsi sia su filtro (dove non manifesta affatto quella tendenza ad arrampicarsi che è così noiosa nel caso, ad es., del solfato di bario) sia per decantazione; io ritengo preferibile quest'ultimo mezzo, purchè si adoperino ogni volta pochi cc. di liquido, supplendo alla quantità colla frequenza delle decantazioni, del resto facilissime; e ciò per evitare perdite per dissoluzione. Come liquido di lavaggio si deve usare la soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, secondo si è sopra accennato; il filtro col precipitato imbevuto di questa soluzione si può essiccare in stufa senza il minimo inconveniente: il perossido rimane affatto inalterato, e le efflorescenze saline che si formano sono del tutto prive di uranio. Durante la calcinazione occorre usare la solita precauzione di scaldare lentamente da principio, per evitare la volatilizzazione del cloruro di uranile; ma non è necessario separare il precipitato dal filtro, è anzi preferibile carbonizzare direttamente il filtro col precipitato, perchè così si evita più sicuramente qualche piccola proiezione durante il decrepimento del passaggio da UO_4 a UO_3 . La pesata si fa, al solito, allo stato di U_3O_8 , o di UO_2 per riduzione con idrogeno.

Seguendo questo metodo si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio in presenza di vari sali, sia per studiare le condizioni che la ritardano o la rendono incompleta, in rapporto alla possibile formazione di perossidi solubili, sia anche per tentarne l'applicazione all'analisi quantitativa. Una precipitazione, infatti, che ha luogo in soluzione neutra o debolmente acida, senza altre aggiunte che di un reattivo così inerte su la maggior parte dei sali come l'acqua ossigenata, dovrebbe, in tesi generale, prestarsi a numerose applicazioni nelle separazioni dell'uranio da altri metalli.

In tutti i saggi seguenti si è usata una soluzione titolata di acetato di uranio Merck, ricristallizzato, di cui 10 cc. precipitati col minimo eccesso di ammoniaca secondo le precauzioni indicate da Giolitti ⁽¹⁾ diedero 0,3940, — 0,3945 di U_3O_8 , in media 0,3942. Precipitandoli con H_2O_2 in presenza di Am Cl diedero 0,3927 di U_3O_8 , risultato di pochissimo inferiore.

Le prime esperienze sono state fatte sui cloruri di sodio e di potassio. In queste, come in tutte le successive separazioni, si è operato in soluzione abbastanza concentrata (volume totale quasi sempre inferiore ai 100 cc.) precipitando a freddo e lasciando a sè almeno 12 ore. La lavatura è stata fatta a caldo con soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, decantando sino a eli-

(1) Gazz. chim., 35, II, 147.

minazione quasi completa dei sali estranei, e terminando poi su filtro. La sola lavatura su filtro difficilmente conduce a precipitati del tutto puri.

Quando si aggiunge a freddo un eccesso di acqua ossigenata (soluzione diluita di Perhydrol Merck) alla soluzione uranica contenente cloruri alcalini, si osserva immediatamente una variazione nel tono del colore giallo, ma non precipitazione, che peraltro comincia dentro pochissimi minuti: più lentamente dove è maggiore la quantità del sale alcalino. Ecco i risultati ottenuti nelle analisi, dove si usò in ogni caso 10 cc. della soluzione titolata di uranio (¹).

Gr. di Na Cl = 1,43; U ₃ O ₈	trovato 0,3922 (teor. 0,3942)
Gr. di KCl = 2,00; U ₃ O ₈	" 0,3919 "

Le acque madri, dopo eliminate i sali ammoniaci per evaporazione con acqua regia, diedero con ferrocianuro di potassio reazione debole di uranio. Il precipitato, dopo calcinato con cloruro ammonico puro in corrente d'idrogeno, non cedette all'acqua che tracce appena apprezzabili di cloruri alcalini. Risulta dunque che la separazione mediante acqua ossigenata dà in questo caso un precipitato affatto esente di alcali, e se d'altra parte una piccola quantità di uranio resta in soluzione, siccome questa quantità è piccolissima credo che il metodo, in vista della semplicità delle sue manipolazioni, meriti di essere preso in considerazione accanto agli altri noti finora, che sono tutti più o meno complicati.

Tutto questo, naturalmente, si riferisce alla precipitazione in presenza di cloruri. Per vedere l'influenza degli altri anioni in soluzione neutra, si fecero diversi saggi; e anzitutto ci si occupò dei solfati, la cui presenza capita sovente nell'analisi, e la cui eliminazione non è comoda.

In soluzione $\frac{N}{10}$ rispetto al solfato potassico, e in assenza di altri sali, i consueti 10 cc. di acetato uranico titolato, essendo il volume complessivo di circa 100 cc., diedero, invece dei teorici 0,3942 di U₃O₈, solo 0,3907, con una perdita piccola, ma non trascurabile. Il precipitato di perossido si formò quasi immediatamente, ma, come sempre quando scarseggiano i sali, si depose soffice e fioccoso, presentando difficoltà alla lavatura.

Operando colla stessa quantità di solfato potassico, (gr. 0,87) ma in soluzione più diluita (circa 170 cc.) e un po' più che $\frac{N}{2}$ rispetto al cloruro ammonico, la sedimentazione fu migliore, ma i risultati praticamente uguali, essendosi ottenuti gr. 0,3895 di U₃O₈.

(¹) Notiamo una volta per sempre che in tutte le separazioni si usò una quantità relativamente grande di sale estraneo in soluzione abbastanza concentrata per riconoscere tutta la potenzialità del metodo nelle condizioni più sfavorevoli.

Infine con una quantità assai maggiore di K_2SO_4 (100 cc. di soluzione normale rispetto a questo sale) non si ebbe precipitazione nè a freddo nè verso 70° , deponendosi solo, dopo molte ore, una piccola quantità di grumi giallastri.

Il solfato ammonico sembra ostacolare la precipitazione del perossido meno del sale potassico. Infatti con una soluzione normale rispetto al primo (volume totale 100 cc.) si ebbe, dai soliti 10 cc. di acetato, gr. 0,3592 di U_3O_8 .

Per quanto riguarda i nitrati, si fecero due determinazioni: una con soluzione $\frac{N}{2}$ di nitrato potassico (volume totale 100 cc.) che diede, invece di 0,3942, solo 0,3902 di U_3O_8 e l'altra con soluzione N di nitrato ammonico, ottenendosi 0,3748 di U_3O_8 ; la precipitazione comincia quasi immediatamente, ma si compie solo gradualmente dentro lo spazio di circa mezz'ora.

Relativamente agli acetati, si operò con soluzione N di acetato ammonico (volume totale 100 cc.), e in queste condizioni non si ebbe precipitato di perossido nè a freddo, nè per riscaldamento, dentro lo spazio di 48 ore.

Da saggi qualitativi eseguiti sui fluoruri, ossalati, tartrati (sali che potrebbero avere una certa importanza per le separazioni dai metalli pesanti) risulta che essi impediscono la precipitazione del perossido di uranio assai più di qualunque altro sale esaminato.

Ragioniamo un po' sulle osservazioni precedenti. Il comportamento dei sali di uranile in soluzione tartrica e ossalica mostra chiaramente che la non precipitazione del perossido è dovuta alla formazione di ioni complessi a spese dell'uranile, poichè dai lavori del Dittrich sappiamo che sono appunto questi sali che più inclinano alla formazione di simili complessi (¹). E qui noto subito, poichè è un concetto su cui intendo di ritornare in seguito, che l'azione dell'acqua ossigenata costituisce un elegante metodo per indagare la costituzione dei sali di uranio con mezzi puramente chimici; infatti un composto quasi neutro come l' H_2O_2 , meno che non agisca ossidando, non può modificare sensibilmente l'equilibrio degli elettroliti in presenza dei quali si trovi. Esaminandolo da questo punto di vista, vediamo che il comportamento degli altri sali, cloruri, nitrati, solfati concorda soddisfacentemente con quanto abbiamo osservato a proposito dei rispettivi acidi liberi: non hanno pressochè influenza ritardatrice i cloruri, la hanno in grado un po' più elevato i nitrati, e maggiore ancora i solfati. Solo è da notare che la precipitazione in soluzione neutra è in ogni caso assai più spinta che in acida: in presenza di solfato potassico $\frac{N}{10}$, ad es., precipita circa il 99 % dell'uranio, mentre non ne pre-

(¹) Zeit. phys. ch., 29 (449-490).

cipita affatto coll'acido solforico della stessa concentrazione, e analogamente potrebbe dirsi pei nitrati e cloruri, come meglio mostra la seguente tabella che riporta, in numeri tondi, le percentuali di uranio non precipitato nelle varie soluzioni, secondo che risulta dalle analisi citate in questa Memoria.

	Acetico	Cloridrico	Nitrico	Solforico
Acido $\frac{N}{10}$	4,4 (1)	11,5	30,2	100
Sale ammonico N	100	0	4,9	8,9

Se dunque nell'insieme resta confermato quanto si è detto da principio sulla formazione di ioni complessi, soprattutto in soluzione solforica, d'altra parte possiamo aggiungere ora altre considerazioni a quanto si è esposto là. La notevole differenza tra la quantità di uranio che resta non precipitata in soluzione acida, e quella in alcalina, può dipendere, sì, in parte dall'azione specifica dissolvante degli idrogenoioni, secondo la equazione $UO_4 + 2H^+ \rightleftharpoons UO_2^+ + H_2O_2$, ma d'altra parte ci mostra che nel primo caso deve intervenire anche un altro fenomeno, pure dovuto agli ioni stessi, e cioè la retrocessione della idrolisi, a cui i sali di uranile soggiacciono, come ha provato sperimentalmente il Dittrich (2); è chiaro che, quanto meno è idrolizzato il sale, tanto più facile sarà la formazione di anioni complessi. E con questa spiegazione concorda anche il comportamento, apparentemente anormale, degli acetoioni, che in soluzione acida permettono quasi del tutto la precipitazione del perossido, e in neutra, all'opposto degli altri, la impediscono. L'acetico infatti è un acido debole, poco ionizzato, e però nella sua soluzione scarseggiano tanto gli idrogenoioni, che potrebbero sciogliere il perossido e rimandare la idrolisi del sale di uranile, quanto gli acetoioni, che potrebbero formare complessi, mentre nella soluzione del sale ammonico bene ionizzato sono abbondanti questi. E in appoggio a questa spiegazione possiamo portare il fatto che, anche per gli altri anioni, i sali potassici impediscono la precipitazione assai più degli ammoniaci, appunto perchè i primi, per la maggiore elettroaffinità del K, sono più ionizzati dei secondi, come si osserva in modo particolarmente tipico nel caso dei solfati. A proposito di questi, che, fra gli anioni inorganici esaminati, mostrano la più forte influenza sulla precipitazione dell' UO_4 , si potrebbe osservare che, veramente, il Dittrich nega che il solfato di uranile dia luogo alla formazione di ioni complessi, che hanno invece una parte importante nelle presenti spiegazioni. Ma a me sembra che il Dittrich nella sua asserzione si sia fatto guidare un poco dal preconcepito, e che si possano invece dedurre, dai suoi stessi dati sperimen-

(1) In questo solo caso, come si è visto, la soluzione acida era 2N.

(2) Loc. cit.

tali, argomenti a favore dei complessi; secondo questo autore infatti la conducibilità di un miscuglio equimolecolare di solfato di uranile e solfato sodico è inferiore del 16,6 % alla somma delle conducibilità dei componenti ⁽¹⁾, mentre d'altra parte lo stesso autore giudica dovute alla formazione di ioni complessi le diminuzioni dal 18,6 al 14,9 % che si osservano nelle conducibilità di miscugli analoghi di acetati. E d'altra parte non può neppure suppersi che la diminuzione di conducibilità nel caso del solfato sia essenzialmente dovuta a una causa diversa (p. es., la retrocessione della ionizzazione per l'eccesso di anioni \bar{SO}_4), poichè l'andamento della conducibilità alle diluizioni considerate è lo stesso per ambedue i sali.

Del resto io do le interpretazioni sopra riportate solo come preliminari, e con riserva, pel fatto che i dati sperimentali sin qui raccolti, (i quali tendono, come abbiamo notato, ad un altro scopo, la determinazione cioè delle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio) le rendono bensì assai verosimili, ma non sono ancora sufficienti per appoggiarle in tutte le loro parti.

Chimica. — *Sulla mesoidria* ⁽²⁾. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Ho dimostrato recentemente ⁽³⁾ che i 5-azoeugenoli non sono azofenoli nè chinonidrazoni. La necessità d'immaginarne un'altra formola mi ha condotto ad una nuova ipotesi strutturalistica, di carattere generale, che modifica alquanto le idee attualmente in uso sul concatenamento degli atomi, ed alla quale dò il nome di mesoidria (da μέσος = medio e ιδρ = idrogeno) per il concetto che l'informa.

Io parto dall'ammettere che un atomo d'idrogeno, trovandosi vicino a due elementi polivalenti, possa dividere tra essi la sua valenza, assumendo posizione di equilibrio stabile mediana; e rappresento questa valenza che si sdoppia — come una risultante di forze in due componenti — biforcando ad un'estremità il solito simbolo rettilineo <.

La condizione perchè ciò possa avvenire è che tra questi due atomi polivalenti esista un doppio o triplo legame che li unisca direttamente, o per mezzo di uno o più altri atomi: sdoppiandosi una valenza di ciascuno

⁽¹⁾ Zeit. phys. ch., 29, 474-476.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

⁽³⁾ In collaborazione con E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. (1906), II, 1.