

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

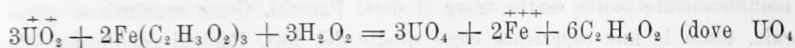
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Ulteriori osservazioni sulla precipitazione quantitativa del perossido di uranio.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNO.

In una Memoria precedente ⁽¹⁾ si sono esaminate le condizioni di precipitazione del perossido di uranio in soluzione acida o in presenza di sali alcalini. Continuando questi studi, si è esaminata poi la influenza esercitata dai sali dei metalli alcalinoterrosi, e precisamente dai cloruri, essendosi osservato già che gli altri anioni hanno una azione loro peculiare spiccatamente ostacolatrice.

In presenza dei cloruri di magnesio, calcio, bario, la precipitazione dell'acetato di uranile con acqua ossigenata subisce un ritardo, tanto maggiore quanto più cloruro è presente. Ma ciò non è dovuto, come in altri casi, alla formazione di anioni uranici complessi; il colore giallo intenso, che assume immediatamente la soluzione per aggiunta di H_2O_2 , mostra invece che ha luogo fin da principio la formazione di un composto perossidato solubile dell'uranio, su cui mi riservo ulteriori studi, ma la cui esistenza ho già potuto dimostrare per altra via. Se infatti a un miscuglio neutro di cloruro alcalinoterroso e acetato di uranile si aggiunge cloruro ferrico, il liquido assume il colore sanguigno dell'acetato ferrico, che viene così a formarsi per doppia decomposizione; ma per aggiunta di H_2O_2 esso sparisce immediatamente, dando luogo al giallo dorato del cloruro ferrico, e ciò mostra che il sale di uranile è stato decomposto, con formazione di acido libero. In simboli ionici, possiamo dire che ha avuto luogo una reazione di questo genere:



rappresenta, in generale, il perossido solubile, la cui formula non posso indicare ancora). È inutile dire che in assenza di uranio l' H_2O_2 non manifesta nessuna azione.

Col tempo ⁽²⁾, o coll'elevazione di temperatura, anche da queste soluzioni precipita, gradualmente, il solito perossido di uranio; la precipitazione tuttavia, per quanto si sia operato nelle condizioni più diverse, non è mai completa come nel caso dei cloruri alcalini.

I primi tentativi di separazione, fatti nelle stesse condizioni di questi ultimi, precipitando cioè con moderato eccesso di H_2O_2 la soluzione, resa circa N rispetto al cloruro ammonico, e filtrando dopo qualche ora, quando il precipitato si era del tutto sedimentato, diedero risultati del tutto sfavo-

(1) V. pag. 429.

(2) A seconda della concentrazione del cloruro alcalinoterroso questo tempo varia da pochi minuti a un'ora e più.

revoli; il liquido soprastante conteneva sempre una quantità non trascurabile di uranio, qualche volta fino al punto da esser colorato leggermente in giallino. Questi insuccessi erano dovuti al fatto, ben presto riconosciuto, che la precipitazione del perossido si compie, in presenza dei cloruri alcalinoterrosi, con assai maggior lentezza che in casi analoghi; anche dopo venuta giù la massima parte del precipitato, il liquido limpido soprastante, senza più intorbidarsi, continua a deporre lentamente perossido a contatto del già formatosi, che sembra avere un'azione catalitica acceleratrice. È infatti assai incompleta la eliminazione ulteriore dell'uranio, qualora si separi il liquido giallino dal precipitato. Si migliorarono quindi assai i risultati attendendo circa 24 ore prima di raccogliere il perossido di uranio (che fu, al solito, lavato per decantazione con poco liquido prima di esser portato su filtro), ma tuttavia i numeri ottenuti non si elevano molto al disopra della mediocrità. Riporto alcuni dati analitici, notando che il volume delle soluzioni si aggravava sempre intorno ai 70 cc.

Ba Cl ₂ presente gr. 1,41	U ₃ O ₈ trovato	0,3910 (teor. 0,3942)
Ca Cl ₂ " " 1,94	" "	0,3897 "
" " " " (dopo 48 ore)	" "	0,3893 "
Mg Cl ₂ " " 1,90	" "	0,3881 "
" " " 1,10	" "	0,3890 "

È inutile dire che nelle acque di lavaggio fu sempre riscontrato uranio.

Si tentò di rendere più completa la precipitazione adoperando un forte eccesso di H₂ O₂ (8-10 volte la quantità teorica), essendosi trovato inutile il prolungare l'aspettativa oltre le 24 ore; ma i risultati non furono molto migliori.

Ba Cl ₂ presente 1,41	U ₃ O ₈ trovato	0,3914 (teor. 0,3942)
Ca Cl ₂ " 1,94	" "	0,3900 "
Mg Cl ₂ " 1,90	" "	0,3887 "

Poichè la precipitazione del perossido è tanto più incompleta, quanto maggiore la quantità di sale alcalinoterroso presente, si volle anche tentare di migliorare i risultati escludendo almeno i sali estranei (cloruro ammonico) operando del resto nelle stesse condizioni di diluizione e quantità di cloruro alcalino terroso. Si ha infatti una precipitazione quasi immediata, e già del tutto compiuta dopo un'ora o due; ma il perossido è fioccoso, leggero, difficile a lavarsi (specialmente nel caso del magnesio) e, ciò che più conta, nel liquido soprastante resta ancora una quantità di uranio, che, piccola pel bario, non è trascurabile nel caso del magnesio, come mostrano i seguenti numeri:

Ba Cl ₂ presente 1,41	U ₃ O ₈ trovato	0,3923 (teor. 0,3942)
Mg Cl ₂ " 1,90	" "	0,3910 (conteneva tracce MgO).

Alla cattiva qualità del precipitato potrebbe pur rimediarsi, ridisciogliendolo e precipitandolo dopo una lavatura sommaria; ma poichè tutti gli espedienti tentati si sono finora mostrati incapaci di evitare che una quantità sensibile di uranio rimanga nel liquido soprastante, tranne forse pel caso del cloruro di bario (dove del resto l'eccellente separazione allo stato di solfato fa sentire assai poco il bisogno di un metodo nuovo), io ritengo che la separazione dell'uranio coll'acqua ossigenata non possa trovare nei metalli alcalinoterrosi una utile applicazione analitica.

Oltre questi, si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio anche in presenza di altri cloruri bivalenti, e precisamente di zinco, di cobalto, di manganese dopo resa, al solito, la soluzione circa N rispetto al cloruro ammonico per avere un precipitato ben lavabile. Anche qui la precipitazione, sebbene cominci quasi subito, si finisce però di compiere solo dopo qualche ora, come si riconosce dal colore del liquido, e però dopo aggiunto in forte eccesso di H_2O_2 , si attese 24 ore prima di raccogliere il precipitato, che fu a lungo e accuratamente lavato per decantazione sino a eliminare quasi completamente il metallo estraneo, e solo allora portato su filtro. Usando sempre la solita quantità di acetato uranico si ebbero i risultati seguenti:

Zn Cl_2	presente	1,02	U_3O_8	trovato	0,3921	(teor. 0,3942)
Co Cl_2	"	1,29	"	"	0,3920	"
Mn Cl_2	"	0,98	"	"	0,3929	"

Il precipitato era sempre interamente puro, anche pel cobalto e manganese, dove si poteva fino a un certo punto temere che questi metalli venissero trascinati in forma di ossidi superiori. I risultati sono, come si vede, leggermente inferiori ai teorici; ma poichè gli altri metodi di separazione da questi metalli sono abbastanza lunghi e, come dichiara il Rose nel suo trattato, neppure di una esattezza perfetta, io ritengo che questo nuovo procedimento all'acqua ossigenata per la semplicità della sua tecnica debba almeno venir preso in considerazione accanto agli altri, specialmente dove è questione di determinare il peso dell'uranio, mentre lo crederei meno consigliabile ove si voglia conoscere la quantità dell'altro metallo. Analisi comparative di miscugli, eseguite secondo i diversi metodi, non sarebbero forse inutili per stabilire il loro valore relativo.

Dei metalli trivalenti è stato esaminato l'alluminio; una soluzione contenente circa 1,72 di $AlCl_3$ in un volume totale di 52 cc. e circa N rispetto al cloruro ammonico, con un forte eccesso di H_2O_2 diede un precipitato quasi immediato di perossido, senza mostrare la lentezza constatata nei cationi bivalenti; dopo lavatura per decantazione e poi su filtro si ebbero infine gr. 0,3930 di U_3O_8 (teorico 0,3942); le acque madri contenevano tracce

appena apprezzabili di uranio. Il metodo dunque potrebbe trovare in questo caso utile applicazione.

Vi è un altro metallo trivalente, il ferro, pel quale manca sinora un metodo di separazione facile e esatto dall'uranio, e pel quale il procedimento all'acqua ossigenata per analogia coll'alluminio dovrebbe prestare buoni servizi. Ma alcuni saggi infruttuosi mi hanno mostrato che esso invece non può venire applicato, perchè, sebbene la precipitazione del perossido in presenza del FeCl_3 e del solito cloruro ammonico abbia luogo facilmente, tuttavia si trova sempre uranio in quantità più o meno notevole nelle acque di lavaggio che sono invece quasi perfettamente prive di H_2O_2 . Il cloruro ferrico infatti, per la sua nota attività catalitica, decompone rapidamente l' H_2O_2 che dovrebbe servire da precipitante (a caldo lo sviluppo di O_2 è addirittura vivace), e ridiscioglie forse anche l' UO_4 già depresso. Nè può d'altra parte trasformarsi il cloruro ferrico in altri sali (acetato, ossalato, ecc.) che godono di minore attività catalitica, perchè i loro anioni, come si è visto, ostacolano la precipitazione dell'uranio (1).

Si è tuttavia constatato qualitativamente che qui, come in tanti altri casi, il perossido depresso dopo lavatura completa è interamente privo di ferro. Io non credo privo di interesse per la chimica preparativa il risultato che scaturisce da tutto l'insieme dei fatti sin qui riportati; che cioè mediante la precipitazione allo stato di perossido si può facilmente ottenere l'uranio puro dai suoi miscugli coi più comuni sali, e forse da quasi tutti i metalli in generale.

Il perossido di uranio è suscettibile di un'altra applicazione: la titolazione acidimetrica dell'anione combinato all'uranile. Questa veramente è già implicita nel lavoro del Fairley, il quale ha trovato che questo perossido reagisce neutro e che ha, viceversa, titolato alcalimetricamente l'ammoniaca nel peruranato relativo; ma poichè nessuno sembra averlo utilizzato, ho fatto qualche determinazione per provare l'applicabilità pratica di questo metodo. Si è cioè aggiunto alle soluzioni dei sali di uranile un piccolo eccesso di H_2O_2 , e poi titolato direttamente in presenza del perossido precipitato. Come indicatore si adatta soprattutto la fenolftaleina, la quale, quando comincia a prevalere la reazione alcalina, fa assumere al liquido, ove è sospeso il precipitato giallo-citrino, un tono arancio ben riconoscibile. Può servire anche, sebbene meno bene, il tornasole, che impartisce al liquido alcalino un azzurro sporco, mentre è naturalmente inservibile il metilorange; è bene agitare vivamente per evitare l'azione dell'eccesso locale di alcali sul perossido. Questo reagisce, come già ha trovato il Fairley, interamente neutro, e affatto trascurabile è pure l'azione dell'acqua ossigenata: ho trovato che

(1) La stessa distruzione catalitica dell' H_2O_2 è operata dai sali di rame, pei quali pure è inapplicabile questo metodo di separazione.

25 cc. di acqua ossigenata al 3%, preparata dal Perhydrol Merck, che è, per la sua maniera di preparazione, sicuramente esente da acidi estranei, richiedono appena 3-4 gocce di $\text{NaHO} \frac{\text{N}}{10}$ per far virare a rosa, poi al rosso la fenoltaleina.

Con una soluzione, ottenuta evaporando a b. m. 20 cc. della solita soluzione di acetato uranico con 25,1 cc. di $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{1}$ (per eliminare l'acido acetico) e portando poi a 100 cc., di cui quindi ogni cc. conteneva 0,00803 gr. di triossido di uranio e 1,255 decimmgr. equivalenti di H_2SO_4 , si ebbero i seguenti risultati:

5 cc. saturano alla fenoltaleina 12,65; 12,55; 12,6 cc. di $\text{NaHO} \frac{\text{N}}{10}$

5 cc. saturano al tornasole 12,6; 12,72; 12,75 cc. di $\text{NH}_3 \frac{\text{N}}{10}$.

Se invece di seguire il procedimento sopra accennato si opera diversamente, neutralizzando cioè da prima alla fenoltaleina la soluzione acida, e, dopo aggiunto solo a questo momento l' H_2O_2 , terminando di neutralizzare la nuova acidità che così si manifesta, si hanno risultati un po' superiori e anormali: 5 cc. consumano 13,57 e 13,62 cc. di $\text{NaHO} \frac{\text{N}}{10}$.

Inoltre in questo caso, operandosi in soluzione diluita (per aggiunta di 50 cc. di acqua priva di CO_2), non si è mai osservato la formazione di precipitato, mentre altrimenti questo si forma non appena il liquido si avvicina alla neutralità. Non posso ancora indicare la causa di questa anomalia, su cui continuano gli studi.

Il metodo dà risultati concordanti anche con acidi deboli. Così una soluzione diluita di acido acetico portata a 100 cc. coi soliti 10 cc. di acetato di uranile, fornì i seguenti numeri: 10 cc. sono neutralizzati alla fenoltaleina da 9,47; 9,60; 9,50 cc. di $\text{NaHO} \frac{\text{N}}{10}$. Anche qua se si aggiunge H_2O_2 , solo all'ultimo si han valori un po' più alti, e non si forma precipitato: 10 cc. consumano 9,67; 9,75 cc. di NaHO .

Se si continua a far gocciare la soda dopo raggiunta la neutralità, il precipitato assume un tono più intenso, tendente all'arancione, e trascina con sé una piccola quantità di alcali; (con un forte eccesso, come è noto, tutto si riscioglie con formazione di peruranato). Lo stesso accade con un discreto eccesso di ammoniaca; se però è presente una quantità sufficiente di cloruro ammonico, il perossido anche con eccesso di alcali si depone puro e di color citrino, sebbene soffice e difficile a lavarsi. Questi fenomeni dipendono dalla debolissima natura acida del perossido di uranio, i cui sali

alcalini sono, come si è accennato, fortemente idrolizzati; quando c'è una concentrazione sufficiente di OH ioni, quali sono forniti dalla soda, elettrolito forte, o da una quantità maggiore di NH_3 , che è meno ionizzata, si comincia a formare una piccola quantità di peruranato acido insolubile; ma per aggiunta di sali ammoniaci la ionizzazione dell'ammoniaca secondo lo schema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ viene rimandata dagli ioni NH_4^+ , gli ioni OH^- non possono raggiungere una concentrazione sufficiente da permettere la esistenza del peruranato, e il perossido rimane quindi allo stato libero. Questi risultati non sono privi di interesse per la separazione degli alcali.

Recentemente il Glasman ha proposto un metodo di dosamento volumetrico dei sali di uranio, bollendone la soluzione con un miscuglio di KI e KIO_3 , e titolando all'iposolfito l'iodio che distilla (1); se la soluzione non è già neutra, si aggiunge ammoniaca sino a inizio di precipitato permanente, e si risciolge questo nel minimo di acido. Finora, nessuno sembra avere esaminato sperimentalmente il valore di questo metodo, che è stato provato dall'autore solo con un sale chimicamente puro, e sulla cui generalità di applicazione io sono un po' scettico. Evidentemente, tutta la esattezza dei risultati deve dipendere dalla precisione con cui si può ottenere il sale stechiometricamente neutro. Comunque, se il principio del metodo di dosamento indiretto secondo Glasman si troverà valevole, allora mi pare che sarà sempre preferibile titolare acidimetricamente l'anione in presenza di H_2O_2 secondo il metodo sopra esposto: non foss'altro, la manualità è assai più semplice e rapida.

Tutte le esperienze sin qui riportate si riferiscono alla precipitazione quantitativa dell'uranio sotto forma di perossido mediante un eccesso di H_2O_2 : quanto al caso inverso, precipitazione dell' H_2O_2 mediante un sale di uranile, le esperienze di carattere qualitativo del Fairley mostrerebbero che la precipitazione dell' H_2O_2 è completa se si adopera solo un piccolo eccesso di sale di uranio. Pel caso, in cui la quantità di quest'ultimo è maggiore, danno qualche informazione i seguenti saggi preliminari: 10 cc. della solita soluzione di sale di uranile (contenenti 2,77 equivalenti di UO_3) trattati in soluzione circa N di cloruro ammonico (vol. totale 50 cc.) con 1,47 equivalenti di H_2O_2 , diedero un precipitato di 0,1200 gr. U_3O_8 (corrispondenti a 0,853 equivalenti) mentre nella soluzione furono titolati 0,42 equivalenti di H_2O_2 .

Altri 10 cc., trattati allo stesso modo con 1,23 equivalenti di H_2O_2 , diedero un precipitato di 0,1278 gr. U_3O_8 (cioè 0,914 equivalenti); in soluzione furono trovati 0,33 equivalenti di H_2O_2 .

Dopo aggiunta H_2O_2 il liquido non precipita immediatamente, ma assume solo un color giallo più intenso; la sedimentazione comincia poco dopo,

(1) Ber. 37, 189-191.

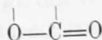
ed è completa in capo a qualche ora (1). Anche in questo caso dunque ha luogo dapprima la formazione di un composto solubile, che solo lentamente si trasforma nel solito perossido; e probabilmente un simile passaggio intermedio ha luogo, con maggiore o minore rapidità, tutte le volte che l' H_2O_2 agisce sopra un sale di uranile. È pure da credere che sotto forma di un composto di questo genere si trovi anche l' H_2O_2 rimasto in soluzione nelle esperienze soprariportate, poichè la piccola quantità di acido acetico liberato non è certo sufficiente a risciolgere il perossido che si formerebbe; nè questo d'altra parte possiede sensibile tensione di dissociazione, costituendo esso un composto assai stabile, come risulta anche dal presente studio.

Rientriamo così nel campo dei perossidi solubili di uranio, dei quali mi occuperò in un successivo lavoro.

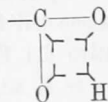
Chimica — *Sulla mesoidria*. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

B. — ACIDI ORGANICI.

Enumerando le varie triadi di elementi polivalenti capaci di fornire nuclei mesoidrici, sono stato condotto a pigliare in considerazione anche questa:



non contemplata da Laar (2), che troviamo nel carbossile; e mi sono quindi domandato se anche gli acidi organici sono da ritenersi come composti mesoidrici, contenenti il gruppo caratteristico:



L'analisi di tutto il loro comportamento chimico-fisico, fatto seguendo i tre concetti fondamentali « 1° funzione come pseudoacidi; 2° formazione di due o tre serie di derivati di costituzione diversa dalla propria; 3° influenza dei radicali sulla stabilità del nucleo mesoidrico » che ho applicato finora in tutti i ragionamenti, mi ha confermato pienamente questa ipotesi.

Io ho preso come termini di confronto gli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, che oltre ad essere i migliori elettroliti, per la natura delle molecole non possono dare origine a discussione sulla loro struttura: è noto

(1) Il precipitato fu perciò raccolto dopo 24 ore, e ciò spiega la deficienza dell' H_2O_2 , che si era decomposta cataliticamente nel frattempo.

(2) L. c.