

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Su alcuni sali complessi del perossido di uranio*⁽¹⁾.
Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e di FERRUCCIO BIMBI, presentata
dal Socio E. PATERNÒ.

In uno studio di carattere analitico eseguito da uno di noi sulle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio⁽²⁾ fu accennato alle ragioni per le quali occorre ammettere la esistenza di composti solubili di detto perossido diversi dai sin qui conosciuti. Nella presente Nota ci proponiamo di riferire brevemente sui tentativi fatti per identificare alcuni di questi composti e sui risultati finora ottenuti.

Indizii che permettano di arguire l'esistenza di persali solubili nelle soluzioni di sali di uranile addizionate di acqua ossigenata sono facilissimi ad osservarsi, per poco che si operi su soluzioni concentrate o in presenza di sali estranei; ma nel più dei casi la soluzione, dopo un tempo più o meno lungo, si intorbida con precipitazione di perossido di uranio, senza che si riesca ad ottenere il persale inizialmente formatosi. Questo comportamento fu la causa di una certa perdita di tempo nei primi saggi, eseguiti su sali inorganici e quando non si poteva ancora avere una idea del carattere generale di questi nuovi composti; e in tal modo pure si spiega come, dopo tanto tempo che è noto il perossido di uranio, nessuno avesse finora sospettato l'esistenza di tali suoi derivati. I primi risultati favorevoli si cominciarono ad ottenere quando si presero in esame i sali organici dell'uranio, che, assai più degli inorganici, si prestano alla formazione di persali; perciò, e anche pel fatto che la maggior parte dei preparati così finora ottenuti si riferiscono a questa categoria, cominceremo la nostra esposizione dai derivati organici.

Se una soluzione concentrata di acetato di uranile viene addizionata di H_2O_2 si ha da principio una colorazione arancione senza precipitato, e poi si depone il perossido idrato, ma in quantità non corrispondente all' H_2O_2 , di cui una parte resta in soluzione, e tanto più quanto più questa è concentrata rispetto al sale di uranio; lo stesso effetto ha la presenza di un acetato alcalino che, se in quantità sufficiente, può impedire interamente la precipitazione del perossido, come già aveva osservato uno di noi⁽³⁾. Finora abbiamo studiato più particolarmente il caso dell'acetato di ammonio, e si è trovato che aumentando gradualmente la quantità di quest'ultimo, la colo-

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

(2) V. questi Rendiconti, XV, 2° sem. 1906, pp. 429 e 494.

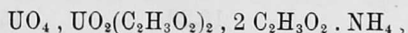
(3) L. c.

razione arancione va divenendo sempre più intensa e più stabile, e maggiore la quantità di uranio che può restare in soluzione allo stato di persale, senza precipitare come perossido, sino a raggiungerne il limite di solubilità, dopo di che il persale si depono cristallizzato allo stato solido.

Si sono ottenuti buoni risultati colle proporzioni seguenti: 10 gr. di nitrato di uranio cristallizzato (preferito all'acetato a causa della sua facile solubilità) e 10 gr. di acetato ammonico sono portati al volume di 110 cc. di soluzione e trattati con 20 cc. di H_2O_2 1,5 normale (cioè meno della quantità equivalente all'uranile). La soluzione giallo-arancio comincia a deporre già dopo qualche minuto aghetti gialli, la cui quantità va crescendo col tempo, che dopo un paio d'ore sono raccolti su filtro, separati il più possibile dalle acque madri, ancora gialle, lavati con alcool a 95°, che scioglie tanto l'acetato ammonico quanto l'eccesso di sale di uranile, poi con etere anidro, e infine liberati dall'etere con una breve esposizione all'aria. I cristalli, con una soluzione abbastanza concentrata di acetato ammonico, si sciolgono in liquido limpido di color giallo che si decompone con precipitazione di perossido di uranio per riscaldamento un po' prolungato o per aggiunta di H_2O_2 ; lo stesso ha luogo al contatto dell'acqua pura. La determinazione quantitativa dei componenti, di cui i saggi qualitativi avevano accertato la presenza, ha dato i seguenti risultati:

	Calcolato %	Trovato
Uranio	56,67	56,29
O attivo	1,89	1,88
Anidr. acetica	24,15	23,90 ; 24,48
Ammoniaca	4,04	3,96 ; 3,96.

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



e la concordanza, come si vede, è soddisfacente.

Secondo questa formula, nel persale in questione il perossido di uranio si unirebbe in complesso con l'anione già complesso $UO_2(C_2H_3O_2)_4''$, e tale ammissione rende soddisfacentemente conto della poca stabilità di questo persale che può sussistere solo nelle soluzioni concentrate di acetato ammonico, dove la presenza di molti aceto-joni ostacola la dissociazione dell'anione $UO_2(C_2H_3O_2)_4''$, alla cui esistenza è subordinata quella del complesso perossidico (1).

(1) Poichè coi presenti persali dell'uranio e cogli altri, già resi precedentemente noti, del molibdeno, tungsteno, titanio (v. questi Rendiconti XVI, 1° sem. pp. 963-966 e XVI, 2° sem., pp. 265-273 e 349-352) viene inaugurata una nuova serie di sali complessi di cui finora non si conoscevano rappresentanti, non è forse inopportuno fissarne fin d'ora la nomenclatura. Mi pare che ciò possa farsi nel miglior modo premettendo al nome del

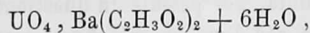
Più che la preparazione di qualche altro sale alcalino di questo stesso tipo, per questo primo lavoro presentava interesse la preparazione di un sale alcalino-terroso, dove sarebbe stata diversa la valenza della base, e così è stato preparato l'ozouranilacetato di bario.

Anche l'acetato di bario, come quello ammonico, ritarda la precipitazione dell'acetato di uranile con H_2O_2 , ma in grado minore: onde fu necessario adoperarlo in concentrazione più forte per poterne preparare il persale corrispondente. Gr. 3,2 di acetato di uranile, e 15,5 di acetato baritico cristallizzato furono sciolti in acqua calda con aggiunta di 4 cc. di acido acetico glaciale (per riscogliere il sale basico di uranile separatosi) e portati a 55 cc. Per aggiunta di 1 cc. di Perhydrol Merck la soluzione assume dapprima un bel colore arancione, poi s'intorbida e depone lentamente un precipitato giallo polverulento e sottile, restando il liquido quasi perfettamente scolorato dopo qualche ora. Il precipitato fu raccolto su filtro, liberato il più possibile dalle acque madri sirroppose, macinato in mortaio con alcool metilico a 90° , che scioglie abbastanza bene l'acetato baritico senza alterare visibilmente il persale, poi lavato con alcool a 98° e con etere. Si ha così una polvere gialla che in presenza di acqua si scompone con formazione di precipitato e in soluzione concentrata e un po' acida di acetato baritico si scioglie a caldo in liquido arancione che col tempo vira al giallo, senza precipitare.

L'analisi ha fornito i seguenti risultati:

	Calcolato %.	Trovato
Uranio	35,81	36,41
O attivo	2,40	2,39; 2,37
Bario	20,63	20,09; 20,41
Anidr. acetica	15,32	15,71; 15,17
Acqua	16,23	15,02.

I valori calcolati si riferiscono alla formola

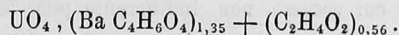


che concorda abbastanza bene coi dati sperimentali, ma è affatto diversa da quella trovata pel sale ammonico. Potrebbe suporsi che il sale abbia subito una decomposizione per opera dell'alcool metilico di lavaggio, ma, oltre il fatto che esso dopo lavato è solubile nell'acetato baritico come lo è appena

sale complesso, da cui il persale deriva, la particella Ozo-, già adoperata per composti analoghi dal Muthmann (Ber. XXXI, 1836); così il sale sopra descritto sarebbe ozouranilacetato di ammonio. Naturalmente per altri sali la cui costituzione non è ancora del tutto posta in chiaro, bisognerà attendere che questa sia definitivamente stabilita prima di assegnare il nome.

A. M.

precipitato, parlano contro questa ipotesi i risultati dell'analisi di un preparato che non fu lavato, ma solo liberato alla meglio dalle acque madri siropose per compressione tra carta. Da quei risultati si calcola per i vari componenti il rapporto:



Si ha, come si vede, un forte eccesso di acido acetico e di bario, spiegabili colla depurazione forzatamente incompleta, ma l'ossigeno attivo è pur sempre in quantità equivalente all'uranio, onde occorre ammettere che la formula $\text{UO}_4, \text{Ba C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ rappresenta realmente la composizione dell'ozouranilacetato di bario. Naturalmente essa non ne esprime la costituzione,

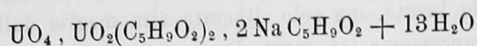
per la quale si propone provvisoriamente la formula $\text{UO}_2 \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ba} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ac}_2 \end{array}$, o la

equivalente raddoppiata. Il sale in questione risulterebbe per tal modo dall'unione dell'uranilacetato coll'ozouranato di bario, e questa differenza di costituzione renderebbe conto, fino a un certo punto, della differenza di proprietà (specie per quanto riguarda la solubilità) fra esso e l'ozosale ammonico. Del resto la sopraccitata formula è appoggiata, come vedremo, dai risultati ottenuti con altri sali.

Per vedere se nella serie alifatica si mantiene a lungo la proprietà di dare questi ozosali, abbiamo esaminato il comportamento di un valerianato. Versando una soluzione concentrata di nitrato di uranile in un eccesso di valerianato sodico al 15 % si ha un precipitato giallo-chiaro caseoso, che non si scioglie neppure agitato a lungo colle acque madri, e che consta verosimilmente di uranilvalerianato sodico. Questo sale non era stato preparato finora e per la sua insolubilità si distingue dagli omologhi inferiori. Senza esaminarlo ulteriormente si versò nel liquido un difetto (80 % della quantità equivalente all'uranile) di Perhydrol. Il precipitato per agitazione si sciolse con bella colorazione dorata, e dalla soluzione limpida si deposero dopo poco cristalli arancione i quali furono raccolti su filtro, dove si trasformarono in una massa pastosa, a causa dell'acido valerianico, poco solubile, liberatosi per azione dell' H_2O_2 sul sale di uranile. L'acido valerianico fu eliminato macinando sotto ligroina la massa liberata il più possibile dalle acque madri, e si ottenne così una polvere gialla, asciutta e priva di odore, che fu sottoposta all'analisi coi seguenti risultati:

	Calcolato %	Trovato
Uranio	38,10	38,24
O attivo	1,27	1,18
Anidr. valerianica	28,16	31,63
Sodio	3,66	4,54
Acqua	18,63	19,19

I valori calcolati si riferiscono alla formula



e la concordanza è in generale soddisfacente, meno che pel sodio e l'anidride valerianica, il cui eccesso non indifferente può forse spiegarsi colla presenza di una certa quantità di valerianato sodico. Comunque, risulta indubbiamente che il tipo del composto è lo stesso che per l'acetato, e che quindi i varii acidi alifatici si comportano uniformemente sotto questo riguardo.

Dopo gli acidi alifatici si sono esaminati gli uranilosali di alcuni acidi bibasici, e primo fra tutti l'ossalico. Per azione dell' H_2O_2 sull'uranilossalato ammonico si formano ozosali che sono abbastanza stabili anche in assenza di un eccesso di ossalato alcalino; in questo caso perciò poterono prepararsi varii composti a seconda che nella soluzione era presente o no l'ossalato ammonico.

Una soluzione satura di uranilossalato ammonico dà con H_2O_2 una colorazione arancione, e poi depone lentamente una polvere gialla ben filtrabile, solubile lentamente, ma in liquido limpido, nell'acqua fredda, più rapidamente nella calda, ove si ha pure notevole sviluppo di gas, senza però che precipitino, almeno nei saggi in piccolo, quantità apprezzabili di UO_4 .

I risultati analitici sono stati i seguenti:

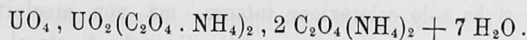
	Calcolato %	Trovato
Uranio	59,50	59,46
O attivo	1,98	1,90
Anidr. ossalica	17,89	17,48
Ammoniaca	4,23	4,10

I valori si riferiscono alla formula $\text{UO}_4, \text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_4)_2$. Anche in questo caso dunque l' UO_4 si copula all'anione complesso $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)''$, e poichè questo anione, come risulta anche dagli studii del Dittrich, possiede una stabilità considerevole, si comprende come possa essere abbastanza stabile anche l'ozosale.

Operando in presenza di una soluzione satura di ossalato ammonico, si hanno qualitativamente gli stessi fenomeni: ma la polvere gialla, che si ottiene anche in questo caso, dà all'analisi un risultato diverso.

	Calcolato %	Trovato
Uranio	41,24	41,24
O attivo	1,36	1,37
Anidr. ossalica	24,80	26,27
Ammoniaca	8,81	8,44

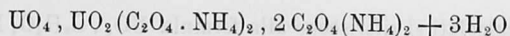
I valori calcolati si riferiscono alla formula



Operando infine in presenza di ossalato ammonico un po' diluito, si ha con H_2O_2 solo colorazione dorata, senza precipitato; questo fu provocato per aggiunta di alcool in quantità insufficiente a precipitare l'eccesso di ossalato ammonico, come ci si accertò con saggi paralleli, e la polvere così ottenuta diede all'analisi i seguenti risultati:

	Calcolato %	Trovato
Uranio	43,97	44,15
O attivo	1,47	1,55
Anidr. ossalica	26,43	27,80
Ammoniaca	9,39	9,56

I valori calcolati si riferiscono alla formula



che si differenzia dalla precedente solo pel minore contenuto in acqua; ciò può essere dovuto all'azione disidratante dell'alcool. Più importante però è il fatto che, mentre si ha una concordanza soddisfacente per l'uranio, ossigeno attivo e ammoniaca, l'anidride ossalica è in eccesso, e di una quantità pressochè uguale in ambedue i preparati; ciò mostrerebbe che al composto sopra ammesso è frammisto un altro più povero di acqua e più ricco di acido ossalico (che vi esisterà verosimilmente in forma di sale acido di ammonio). Ma su questo porteran luce studii ulteriori; pel momento basta constatare che, anche preparato in quelle condizioni, l'ozosale, per quanto concerne il rapporto fra uranio e ossigeno attivo, mantiene il tipo $\text{UO}_4, \text{UO}_2 \text{X}_4 \text{M}_2$.

Si è poi esaminato l'uranilosuccinato sodico. Questo sale, che è evidentemente di una complessità assai meno spinta dell'ossalato, è capace ancora di dare un ozoderivato, ma solo in una soluzione concentrata (30 %) di succinato sodico, la cui presenza rende difficile il poter precipitare puro, mediante l'aggiunta dell'alcool, l'ozosale. Perciò abbiamo, sì, ottenuto a questo modo un precipitato giallo, decomponibile al contatto dell'acqua con precipitazione di UO_4 e solubile inalterato con color dorato in soluzione concentrata di succinato sodico, ma poichè all'analisi non ci ha dato risultati soddisfacenti, non li riportiamo, contentandoci per ora di questi accenni qualitativi.

Dopo gli acidi alifatici, è stato esaminato un acido bibasico aromatico, l'ortoftalico. Una soluzione di uraniloftalato sodico (da nitrato di uranio e ftalato sodico in quantità calcolata) per aggiunta di H_2O_2 depone lentamente un precipitato giallo, mucillaginoso, che è quasi impossibile a filtrare e che trattato con alcool si decompone con precipitazione di UO_4 , onde non è

stato ulteriormente esaminato. Invece operando in presenza di un eccesso di ftalato sodico si ha solo colorazione intensa, ma non precipitato, che può ottenersi solo per aggiunta di una quantità rilevante di alcool a 95° (6 a 7 volumi). In queste condizioni si ha una lenta separazione di fiocchi gialli, che può essere accelerata assai agitando vivamente il liquido, fino a non restare quasi più uranio in soluzione. Il precipitato mostra la tendenza ad aderire alla carta fra cui si comprime per eliminarne le acque madri; è solubile quasi inalterato nell'acqua con colore oro, e all'analisi ha fornito i dati seguenti:

	Calcolato %	Trovato
Uranio	38,80	38,70
O attivo	2,60	2,88; 2,74
Anidr. ftalica	26,00	20,35
Sodio	7,50	7,90
Acqua	14,65	17,25

I valori calcolati si riferiscono alla formula $\text{UO}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \text{Na}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$, e, nonostante la divergenza nell'anidride ftalica e nell'acqua, siamo indotti ad

ammettere che anche qua esista un complesso del tipo $\text{UO}_2 \begin{cases} \text{O}_2-\text{Na} \\ \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4-\text{Na} \end{cases}$,

o il corrispondente raddoppiato. E qui notiamo come anche i risultati ottenuti dalle analisi dell'ozouranilosuccinato sodico, sebbene non concordanti sufficientemente con una formula semplice, accennano però chiaramente all'esistenza di un complesso di questo stesso genere.

Fin qui quanto riguarda gli uranilosali organici. Degli inorganici abbiamo meno da dire. Col nitrato, cloruro, solfato ecc. di uranile è abbastanza facile ottenere, specie in presenza dei corrispondenti sali alcalini, con H_2O_2 colorazioni aranciate senza precipitato: ma questo si produce poco dopo, e per ora non si è potuto isolare gli ozosali inizialmente formati. Migliori risultati si sono avuti coll'uranilopirofosfato sodico, $\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Na}_2$, sale fortemente complesso. Questo sale, sciolto in acqua colla quantità equivalente di pirofosfato sodico, per aggiunta di H_2O_2 si intorbida quasi immediatamente e depone gocce oleose, che col tempo si induriscono e tanto più rapidamente quanto più concentrata è la soluzione. Evidentemente il liquido soprastante opera una specie di « Aussalzung » sulla soluzione soprassatura, oleosa, che si depone inizialmente, e questa è una delle ragioni per cui è necessario quell'eccesso di pirofosfato alcalino. La sostanza arancione, di consistenza cerosa, fu raccolta e asciugata accuratamente fra carta, ma non si potè comprimerla, perchè ha tendenza ad aderire tenacemente alla carta, mentre i vari frammenti si riuniscono in una massa unica. La sostanza è solubile nell'acqua, specie a caldo, con piccola decomposizione.

Aggiungiamo qualche parola sui metodi analitici adoperati. Il trattamento della soluzione nitrica con mercurio o stagno metallici risultò insufficiente a separare l'acido fosforico dall'uranio, di cui una parte viene trascinata col precipitato; il secondo metodo tuttavia fu utilizzato per determinare l'alcali nella soluzione soprastante. L'acido pirofosforico, previa digestione con acido nitrico per convertirlo in ortofosforico, fu determinato come fosfomolibdato ammonico, secondo Woy (I), o come fosfato di uranio (II); i risultati dei due metodi, per ragioni ignote, non concordavano interamente fra loro. Per l'uranio fu tentata la precipitazione allo stato di UF_4 per riduzione elettrolitica in soluzione fluoridrica, proposta anni sono per altro scopo da F. Giolitti; si ha in tal modo un precipitato interamente esente di acido fosforico e di alcali, purchè si distacchino le parti che tenderebbero ad aderire alla capsula di platino, e si faccia un buon lavaggio per decantazione.

Ecco i valori ottenuti:

	Calcolato %	Trovato
Uranio	40,00	38,80
O attivo	2,67	2,60
Anidr. fosforica	11,86	12,80 (I); 13,42 (II).
Sodio	7,70	7,09
Acqua	27,08	26,76

I valori calcolati si riferiscono alla formula $2UO_4, P_2O_7Na_4 + 18H_2O$, e anche in questo caso occorre perciò ammettere una apparente addizione dell' UO_4 al sale alcalino, la quale si potrà poi interpretare con un simbolo

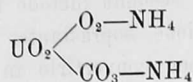
di questo genere: $\left(\begin{array}{c} O_2-Na \\ \diagup \quad \diagdown \\ UO_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O-PO-O-Na \end{array} \right)_2$, analogamente allo ftalato,

acetato baritico ecc.

Un altro sale fortemente complesso dell'uranio è l'uranilocarbonato ammonico. Se una soluzione abbastanza concentrata di questo sale, avuta facendo gorgogliare CO_2 in una sospensione di uranato ammonico, si tratta con H_2O_2 , si ha una colorazione rosso-aranciata senza precipitato; questo può ottenersi per aggiunta di alcool, e la sostanza cristallina polverulenta così ottenuta, lavata con alcool e compressa fra carta, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato
Uranio	54,87	54,22
O attivo	3,68	3,37
Anidr. carbonica	10,12	10,14
Ammoniacca	7,85	7,35

I valori calcolati si riferiscono alla formula $UO_4, CO_3(NH_4)_2 + 2H_2O$, e dalla buona concordanza coi dati sperimentali dobbiamo concludere che anche in questo caso si ha che fare con un composto del tipo



La preparazione e le proprietà degli ozosali dell'uranio descritti nella presente Nota mostrano a sufficienza che siamo di fronte ad una intera classe di nuovi composti, il cui studio è attualmente continuato in questo laboratorio.

Nella « Gazzetta chimica » pubblicheremo quanto prima i dati analitici completi e qualche particolare accessorio relativo ai composti qui descritti.

Chimica. — *Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In continuazione di nostre precedenti ricerche già pubblicate ⁽²⁾, ci occupiamo nella Nota presente della grandezza molecolare che compete ai sali di Roussin, ossia ai ferro-nitrosolfuri del tipo $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$, intorno alla quale non esistono finora che notizie incerte.

Ricordiamo a tal proposito che Pawel ⁽³⁾, uno degli autori che per l'addietro si è occupato dei ferro-nitrosolfuri, in un breve capitolo intorno alla probabile costituzione di questi sali, ammette senza basarsi su alcun dato sperimentale, che essi posseggano una formola doppia, cioè $[Fe_8(NO)_{14}S_6]R'_2$, per potere così mettere in evidenza una molecola di solfuro alcalino.

Gli unici autori che abbiano però affrontato direttamente la questione della grandezza molecolare dei sali di Roussin sono Marchlewski e Sachs in una Nota pubblicata nel 1892 ⁽⁴⁾. Questi, approfittando della solubilità del ferro-nitrosolfuro di potassio $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ nell'etere etilico, hanno eseguito delle determinazioni ebullioscopiche in tale solvente concludendo per un peso molecolare semplice, corrispondente cioè alla formola $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$.

Le determinazioni di Marchlewski e Sachs non si potevano però assumere come prove definitive dappoichè non era escluso che l'etere, avesse

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Bellucci e Venditori, *Gazz. chim. ital.*, 35 (2), 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, *id. id.*, 37 (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, *id. id.*, 37 (2), 22 (1907).

⁽³⁾ *Berichte* 15, 2600, 1882.

⁽⁴⁾ *Zeit. Anorg.* 2, 175, 1892.