

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica — *Su un sale doppio di nitrato ed ossalato di torio* ⁽¹⁾. Nota di O. ANGELUCCI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In un precedente lavoro « Elettrolisi del nitrato di torio » ⁽²⁾, avevo osservato che, dopo interrotta la corrente, dall'elettrolito si svolgeva una notevole quantità di gas che dimostrai essere, per la massima parte, azoto.

Le esperienze d'allora non mi permisero di stabilire se questo fenomeno fosse una conseguenza dell'elettrolisi o se derivasse da qualche reazione chimica o radioattiva; però la quantità relativamente grande di gas rispetto al debole potere radioattivo del torio mi faceva molto dubitare che questa seconda ipotesi fosse attendibile.

Dopo gli studi di Ramsay « Sulla degradazione degli elementi » e specialmente sulla disintegrazione dello ione rame, in ione litio per azione della emanazione del radio, e dello ione torio in carbonio per ulteriore scissione del torio C, mi sembrò di grande interesse studiare diligentemente le proprietà delle soluzioni di nitrato di torio soprattutto per decidere se il biossido di carbonio che Ramsay ha ben quattro volte riscontrato nei gas che si svolgono da queste soluzioni fosse dovuto alla disintegrazione del torio C o dipendesse dalla ossidazione o dalla scissione degli acidi organici adoperati nella separazione del torio dalle altre terre e non completamente eliminati nella purificazione del nitrato.

Ho incominciato le esperienze con una soluzione di nitrato di torio, contenente 50 gr. di nitrato della Fabbrica de Haen in 100 gr. di acqua, che misi in un dilatometro, della capacità di circa 100 cm³, immerso in un grande bagno di acqua in una stanza poco illuminata per essere sicuro che la luce non aveva nessuna azione sul fenomeno. Durante quattro mesi mantenni la temperatura del bagno a circa 15 gradi, ed ebbi cura di fare le letture sempre a 15°.

Non riscontrai nessun aumento sensibile di volume; nè sviluppo di bollicine gassose che sarebbero state trattenute nel capillare, perciò in quelle condizioni di concentrazione e di temperatura la decomposizione del nitrato di torio non avviene in modo sensibile. Posi allora in un altro dilatometro, col bulbo capovolto, nello stesso bagno di acqua, una soluzione molto concentrata di nitrato di torio (densità = 2,25 — 2,30), e dopo circa due set-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Organica del R. Istituto Politecnico di Torino.

⁽²⁾ Atti Acc. Lincei, vol. XVI, 2° sem., pag. 196.

timane l'aumento considerevole di volume mi dimostrò chiaramente che la decomposizione avveniva.

Questi fatti potevano far supporre che le soluzioni di nitrato di torio, si comportassero in modo analogo a quelle dei sali di radio. Ed invero perchè queste decompongano l'acqua, occorre una certa concentrazione dello ione radio, cioè è necessaria una grande quantità di elettroni nell'unità di tempo, quindi, nel caso del torio, dato il suo debole potere radioattivo, sono necessarie soluzioni concentratissime. Le mie esperienze però non mi potevano autorizzare a concludere che questa analogia fosse realmente vera. Avendo a mia disposizione una notevole quantità di nitrato di torio, volli tentare di isolare il composto che si formava nella decomposizione, sperando, dalla analisi di questo, una spiegazione del fenomeno che mi sembrava troppo grande per essere attribuito alla radioattività.

In una boccia di circa 3 litri di capacità posi una soluzione di 5 Kg. di nitrato di torio della densità di 2,25 — 2,30 fatta da parecchi mesi e concentrata a caldo per essere sicuro che non vi fossero gas in soluzione. La empii completamente e la chiusi con un tappo attraversato da un tubo di vetro che permetteva di raccogliere i gas che si fossero sviluppati. Dopo poco tempo si manifestò lo sviluppo gassoso, prima lento, poi man mano più intenso. Trascorsi circa sei mesi si incominciarono a formare, nella soluzione, dei cristallini aghiformi, circondati da una notevole quantità di bollicine gassose. Aspettai che la cristallizzazione non aumentasse più, e, dopo un anno, raccolsi il gas e separai i cristallini dalla soluzione filtrandoli a pressione ridotta, e spremendoli tra carta per liberarli dalla soluzione il più completamente possibile. La quantità di sale solido così ottenuta fu di circa 700 grammi. Esso è solubilissimo nell'acqua; dalla soluzione riscaldata, precipita una sostanza bianca microcristallina che non contiene acido nitrico. Per caratterizzarlo ho fatte le seguenti determinazioni:

I. *Determinazione della quantità di composto insolubile che precipita per riscaldamento della soluzione acquosa del composto primitivo.* — Grammi 68,90 di sostanza, disciolti in circa 300 cm³ di acqua e riscaldati a b. m. hanno dato un precipitato che lavato e seccato a 100 ha pesato gr. 7,57 da cui % = 10,98. Grammi 4,8344 hanno dato un precipitato di gr. 0,568, da cui % = 10,75.

Questa sostanza contiene carbonio; e dalle combustioni in canna aperta ho avuti i seguenti risultati:

a) Sostanza gr. 1,034 hanno dato: CO₂ gr. 0,4064; H₂O gr. 0,0944.

Residuo sulla navicella (ThO₂) gr. 0,6178.

b) Sostanza gr. 0,9640 hanno dato: gr. CO₂ 0,3780; H₂O gr. 0,097.

Residuo sulla navicella (ThO₂) gr. 0,5756

da cui %	<i>a</i>	<i>b</i>	Calcolato per Th(C ₂ O ₄) ₂ + 2H ₂ O
C	10,71	10,69	10,81
H	1,01	1,12	0,90
ThO ₂	59,74	59,70	59,45

Da queste analisi risulta che il composto insolubile è ossalato di torio. Per esserne maggiormente certo l'ho disciolto in acido solforico ed ho precipitato la soluzione con ossalato ammonico. La combustione di questo ossalato mi ha dati i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,8234 hanno dato: CO₂ gr. 0,3308; H₂O gr. 0,0752.

Residuo sulla navicella gr. 0,4908:

da cui % C = 10,95; H = 1,01; ThO₂ = 59,58.

Inoltre trattato con acido solforico ed alcool metilico mi ha dato l'ossalato di metile cristallino, che ho saponificato con potassa e dalla soluzione di ossalato alcalino ho precipitato l'ossalato di calcio insolubile in acido acetico, solubile in acido cloridrico.

II. *Determinazione dell'acido nitrico.* — Ho fatta la determinazione dell'acido nitrico col metodo di Schultze e Tiemann e col metodo Dumas, sostituendo all'ossido di rame il rame ridotto, operando nel modo seguente: in una canna da combustione aperta alle due estremità ponevo del rame granulato, ridotto con idrogeno, per una lunghezza di circa 50 cm. Ad una estremità applicavo un azotometro di Schiff, e, dalla parte opposta introducevo la sostanza, mescolata con ossido di rame, in una navicella di platino. Scacciata completamente l'aria con una corrente di anidride carbonica pura e secca, riscaldavo la canna fin quasi al rosso, progredendo col riscaldamento pian piano fino alla parte ove era la navicella. Gli ossidi di azoto venivano trasportati a contatto del rame dalla corrente di gas carbonico e nell'azotometro raccoglievo l'azoto, dal volume del quale, calcolavo l'NO₃ del nitrato di torio.

Con questo metodo mi è stata possibile anche la determinazione diretta dell'acqua che altrimenti avrei dovuta calcolare per differenza. Per questo scopo adattavo alla parte della canna a cui era unito l'azotometro, un tubo a cloruro di calcio, ed operavo come per la determinazione di azoto.

Alla fine della operazione, dopo raffreddamento, scacciavo l'anidride carbonica con una corrente di acido. L'aumento di peso del tubo a cloruro di calcio corrispondeva all'acqua contenuta nel nitrato.

Metodo di Schultze e Tiemann:

a) sostanza gr. 0,5570 hanno dato NO cm³ 69,81 t. 0; p. 760;

b) sostanza gr. 0,5632 hanno dato NO cm³ 71,17 t. 0; p. 760, da cui NO₃ % *a*) = 34,75; *b*) = 35,04.

Metodo Dumas:

- a) sostanza gr. 0,5808 hanno dato N cm³ 40, t. 15; p. 740;
b) sostanza gr. 0,6432 hanno dato N cm³ 44,3, t. 15; p. 740, da cui NO₃ % a) = 35,15; b) = 35,15.

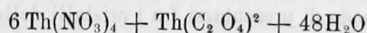
III. *Determinazione dell'acqua:*

- a) sostanza gr. 0,6236 hanno dato H₂O gr. 0,13;
b) sostanza gr. 0,6234 hanno dato H₂O gr. 0,1280, da cui H₂O % a) 20,34; b) 20,53,

IV. *Determinazione del ThO₂:*

- a) sostanza gr. 0,8832 calcinati hanno dato un residuo di gr. 0,4058;
b) sostanza gr. 1,3056 calcinati hanno dato un residuo di gr. 0,5998, da cui ThO₂ % a) = 45,80; b) = 45,70.

A questi dati analitici corrisponde la formula:



che viene espressa dai seguenti rapporti numerici:

$$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 = 69,36 \% ; \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 = 9,82 \% ; \text{H}_2\text{O} = 20,80 \%$$

che concordano con quelli risultanti dalle analisi suesposte. Difatti calcolando il Th(NO₃)₄ dall'NO₃ trovato si ha: Th(NO₃)₄ = 68,48 %; calcolandolo dal ThO₂ totale meno la parte dovuta all'ossalato (6,41) si ha: Th(NO₃)₄ = 71,50 %; ossalato meno 2H₂O (10,75 — 0,87) = 9,88 %; acqua 20,53 %.

Ora è chiaro che, data la presenza dell'ossalato di torio, sotto forma di sale complesso molto solubile, il biossido di carbonio trovato nei gas sviluppati da soluzioni concentrate di nitrato di torio, è logico farlo derivare dalla scissione dell'ossalato e non dalla degradazione del radiotorio.

Inoltre lo sviluppo di gas da soluzioni di nitrato di torio non è un fenomeno dovuto alla radioattività; e ciò risulta evidente dalle seguenti esperienze.

Le acque madri da cui separai il sale complesso sopra descritto, le lasciai in riposo per circa un mese in una boccia aperta. Durante questo tempo ottenni una seconda formazione di cristalli diversi dai primi di cui mi occuperò in seguito.

Dalle acque madri di questi ebbi ancora dei cristalli simili ai precedenti che separai dal liquido che chiusi in una boccia con un tappo attraversato da un tubo funzionante da manometro. Sono trascorsi circa sei mesi ed ancora non si nota alcuna produzione di gas; è perciò fuori di dubbio che lo sviluppo gassoso è collegato alla presenza del sale doppio descritto

(tanto vero che in esso c'è un eccesso di torio, rispetto all' NO_3 , il che dimostra che subisce una lenta decomposizione) e che il fenomeno non è dovuto alla radioattività perchè, in questo caso, si dovrebbe avere una continua produzione di gas.

Mineralogia. — *Baritina di Brosso e Traversella* ⁽¹⁾. Nota del dott. LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. SPEZIA.

La presente Nota, che appartiene al gruppo di quelle che hanno per scopo di studiare i caratteri dei minerali dei giacimenti di Brosso e Traversella onde avere il materiale necessario per uno studio d'insieme sui giacimenti stessi ⁽²⁾, fa seguito a quella in cui mi occupai dei caratteri cristallodame compiute sui caratteri strutturali e chimici del detto minerale, potendosi da esse ricavare qualche conclusione non priva di interesse per ciò che riguarda il suo modo di formazione nei due giacimenti e le relazioni che possono esistere nel modo di presentarsi fra i cristalli delle due località.

Queste mie ricerche riguardano specialmente la baritina di Brosso, poichè per quanto si riferisce a quella di Traversella, in causa della scarsità di materiale che mi fu dato di raccogliere, dovetti limitarmi ad alcuni saggi compiuti su quantità molto esigue di sostanza.

Come ho fatto notare nel precedente studio, la baritina di Brosso e Traversella, presenta sempre nei cristalli un tipo schiettamente tabulare e, sebbene quelli più complessi presentino spesso differenze di abito abbastanza grandi, non solo quando appartengono all'uno od all'altro giacimento, ma pur anche, come appunto si nota a Traversella, quando provengono da esemplari differenti, è però possibile in ogni caso di stabilire la esistenza di combinazioni fondamentali molto semplici rappresentanti i tipi primitivi della cristallizzazione in ambedue i giacimenti e che nei casi di minima complessità risultano dall'unione della 110 colla 001, alle quali, specialmente a Brosso, grafici del minerale in questione ⁽³⁾. In essa dò i risultati delle osservazioni

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Torino.

⁽²⁾ Nella Nota appartenente a questo gruppo di pubblicazioni e riferentesi alla scheelite di Traversella (Atti della R. Acc. dei Lincei, 1906, 1° sem., pag. 281), sono giunte, per quanto riguarda la presenza di alcune forme cristalline di detto minerale, a conclusioni discordi da quelle precedenti di Bauer (Wurt. natur. w. Jah., 1871, estratto, pag. 46) e da quelle posteriori di Zambonini (Atti della R. Acc. dei Lincei, 1906, 1° sem., pag. 558). Riserbandomi di ritornare sull'argomento della scheelite quando avrò terminato una nuova serie di osservazioni che sto ora compiendo sul detto minerale, mi limito per ora a dichiarare che, malgrado le dette divergenze, mantengo in modo assoluto e completo quanto affermai nella precedente Nota.

⁽³⁾ *Baritina di Traversella e di Brosso*. Atti della R. Acc. dei Lincei, 1906, 2° sem., pag. 419.