

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Combinazioni dell'uranio con l'idrazina* ⁽¹⁾. Nota di ROBERTO SALVADORI, presentata dal Socio R. NASINI ⁽²⁾.

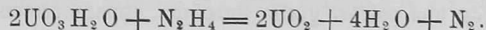
Uranato di idrazina. — Nella comunicazione fatta nei Rend. della Soc. Chim. Ital. del febbraio u. s. a proposito del perclorato di uranile, avevo accennato al singolare comportamento, a freddo e a caldo, dell'idrato di idrazina sul nitrato di uranile, riserbandomi di riferire più estesamente sui diversi precipitati che si ottengono.

Tali precipitati si debbono considerare come degli uranati di idrazina: sennonchè a freddo si ottiene un composto giallo, di composizione costante, corrispondente alla formula $(N_2H_5)_2O \cdot 5UO_3 \cdot 8H_2O$, analogo agli uranati alcalini, stabile fino a 100°, alla quale temperatura si decompone perdendo quasi completamente l'azoto.

A caldo, invece, il composto giallo diventa quasi subito giallo-verde, e, per prolungata ebollizione, definitivamente verde-oliva. Se si raccolgono i prodotti della ebollizione, si trova che insieme col vapore d'acqua passa una certa quantità di azoto. Lo sviluppo dell'azoto è assai lento e sembra arrestarsi quando il rapporto fra l'idrazina e l'uranio, nel precipitato verde, sia $N_2H_4 : U = 2 : 7$.

Cosicchè il precipitato che si ottiene dal nitrato di uranio e idrato di idrazina, a caldo, non ha una composizione costante se non dopo prolungata ebollizione.

Il precipitato si scioglie completamente nell'acido ossalico: il che vuol dire che la riduzione non arriva all'ossido uranoso, ma si arresta al UO_2 . La reazione perciò consiste in una scissione parziale dell'uranato, in una anidificazione dell'acido uranico e nella riduzione di questo a biossido di uranio:



Difatti, il rapporto fra l'uranio, l'azoto e l'acqua, nel composto ottenuto a freddo, è:

$$U : N : H_2O = 5 : 4 : 8;$$

nel composto ottenuto a caldo è:

$$U : N : H_2O = 7 : 4 : 6.$$

⁽¹⁾ Presentata all'Accademia il 12 settembre 1912.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto tecnico Galilei di Firenze.

Il composto giallo ottenuto a freddo, contiene il 3.20 % di azoto, e la perdita di peso a 100° è del 17.98 %; mentre il composto ottenuto a caldo contiene il 2.48 % di azoto, e la sua perdita a 100° è del 6.54 % solamente.

La riduzione, quindi, dell'uranato di idrazina, sembra tendere verso un limite che sarebbe segnato dalla mescolanza di uranato con UO_2 , nelle proporzioni volute dalla espressione $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{UO}_2$.

Il precipitato giallo che si ottiene a freddo, è voluminoso e gelatinoso, si lascia difficilmente lavare, mentre quello ottenuto per ebollizione si raccoglie quasi subito al fondo e si può lavare con discreta facilità. Ho però osservato che non appena, per i ripetuti lavaggi, sparisce la reazione alcalina dell'eccesso di idrazina, il precipitato tende a passare attraverso il filtro, mentre, finchè l'idrato di idrazina è presente, anche in piccolissime quantità, tale tendenza non si manifesta.

L'idrato di idrazina avrebbe perciò un'azione analoga a quella del cloruro ammonico; con questo vantaggio: che in una determinazione quantitativa dell'uranio, la calcinazione, in presenza di cloruro ammonico, è causa di perdite per la facilità con cui volatilizza il cloruro di uranio, mentre tale inconveniente non si verifica con l'idrato di idrazina.

DATI ANALITICI.

Precipitazione a freddo. — Tre grammi di nitrato di uranio purissimo furono sciolti in circa 100 cc. di acqua e addizionati di una soluzione al 50 % di idrato di idrazina fino a reazione notevolmente alcalina.

Il precipitato giallo si lasciò riposare per circa dodici ore in un bicchiere a calice, decantando in seguito il liquido alcalino soprastante. I successivi lavaggi, con acqua, furono ripetuti di 12 in 12 ore, decantando sempre il liquido, finchè la reazione alcalina non era più avvertibile. Il precipitato fu da ultimo raccolto entro un crogiuolo Gook e, dopo averlo steso su di un vetro d'orologio, fu tenuto sul cloruro di calcio fino a peso costante.

Si ottenne così una polvere gialla finissima, apparentemente amorfa, che, all'analisi, diede i seguenti risultati:

- I. Gr. 0.1706 di sostanza diedero gr. 0.1406 di U_3O_8 ;
 " 0.5646 " " cc. 14.50 di azoto a 0° e 760 mm.
 II. " 0.2806 " " cc. 7.11 " " "

Al I l'azoto fu determinato col metodo di Dumas, e al II col metodo di Rimini.

	Trovato		Calcolato per $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	I	II	
U	70.00	—	69.20
N	3.21	3.18	3.24

In altre due determinazioni di uranio si trovò: una volta 69.45; un'altra 69.60.

A 100° la perdita di peso è del 17.98 %; ora, se si calcola la perdita di peso dovuta al composto $(N_2H_5)_2O \cdot 5 UO_3 \cdot 8 H_2O$, non solo per le otto molecole di acqua, ma anche per l'azoto e le cinque molecole d'acqua dovute alla decomposizione dell'idrazina, si ottiene:

$$(8H_2O + 4N + 5H_2O) = \% (8.35 + 3.24 + 5.22) = 16.81 \%$$

di perdita, valore che si accorda sufficientemente col trovato.

Precipitazione a caldo. — Tre grammi di nitrato di uranio purissimo furono sciolti in circa 100 cc. di acqua, addizionati con idrato di idrazina fino a reazione nettamente alcalina e fatti bollire per circa 20 minuti.

Il precipitato verde così ottenuto, dopo ripetuti lavaggi, con acqua calda e poi con acqua fredda, fu raccolto su di un filtro e lasciato sul cloruro di calcio.

Gr. 0.1481 di sostanza diedero gr. 0.1313 di U_3O_8 :

" 0.1701 " " cc. 3.61 di azoto a 0° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $(N_2H_5)_2O \cdot 5 UO_3 \cdot 6 H_2O \cdot 2 UO_2$
U	75.10	74.90
N	2.66	2.51

Che durante l'ebollizione si sviluppi azoto, fu verificato mediante l'apparecchio di Schlösing, scacciando l'aria col vapore d'acqua prima di introdurre nel palloncino il precipitato chiuso nell'imbutto soprastante.

Rosso d'uranio idrazinico. — Il Kohlschütter, nel suo interessante lavoro sulla natura del rosso di uranio⁽¹⁾, aveva dimostrato che la preparazione e l'esistenza di un tale composto erano legate alla reazione dell'acido solfidrico sull'acido uranico, poichè questo viene ridotto dall'acido solfidrico in un ambiente alcalino, neutro o leggermente acido (per es. in soluzione acetica), ma non viene menomamente alterato se l'acido uranico è in presenza di un acido forte.

Ora, se invece di acido uranico si prende un uranato in presenza di un eccesso di solfato o di nitrato di uranile, una corrente di acido solfidrico determina la formazione di un composto $5 UO_3 \cdot 2 R_2O \dots H_2S_2$ che si potrebbe considerare come la sostanza madre del rosso di uranio, poichè tale sostanza ha una forte tendenza di addizionare, quantunque in forma labile, un altro residuo alcalino R, e trasformarsi perciò nel vero e proprio rosso d'uranio $5 UO_3 \cdot 2 R_2O \cdot RHS_2$, dove R può essere indifferentemente ammoniaca, un metallo alcalino, un metallo alcalino-terroso.

(1) Ann. 314, pag. 311, 1901.

Fra i metalli pesanti fu tentato, dal Kohlschütter, di ottenere, per doppia trasformazione, il composto con l'argento, senza però ottenerne il derivato, poichè si precipita argento metallico, si mette in libertà zolfo, acido solfidrico, ecc. in altri termini, si ha la decomposizione di tutta la molecola.

Per la qual cosa, l'esistenza del rosso d'uranio, non solo è legata alla impedita azione riducente dell'acido solfidrico sull' UO_3 per effetto dell'ambiente acido, ma anche dipende dalla natura della base R.

Nel caso dell'uranato di idrazina, da me più sopra descritto, osserviamo che esso è costituito da $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)\text{O} \dots$; e per essere trasformato nel rosso d'uranio, altro non dovrebbe subire se non l'azione dell'acido solfidrico in un ambiente acido. Perciò si poteva prevedere l'esistenza del rosso d'uranio di idrazina, semprechè l'azione riducente di questa, unita a quella dell'acido solfidrico, non fosse di ostacolo. Del resto, la stabilità e il comportamento del solfuro di idrazina confortavano al tentativo ⁽¹⁾.

Ho constatato anch'io che se si fa reagire l'acido solfidrico sull'uranato di idrazina in presenza di un eccesso di questa, si ottiene direttamente un precipitato nero che non diventa in nessun modo rosso come fa il composto ammonico. Ma se l'uranato di idrazina è in presenza di un eccesso di nitrato o di solfato di uranile, con l'acido solfidrico si ottiene un precipitato giallo-arancio, il quale, dopo l'eliminazione dell'eccesso di idrogeno solforato con una corrente di ossigeno, dà, con l'idrato di idrazina aggiunto fino a reazione alcalina, il rosso d'uranio idrazinico di colore rosso-vermiglio. Si può allora scaldare a bagno maria, senza che avvenga decomposizione alcuna; e il sale così ottenuto, levigato ripetutamente con solfuro di carbonio per togliere l'eccesso di zolfo, lavato poi con alcool, etere e acqua, si può seccare a 100° .

La decomposizione avviene poco dopo i 100° , con sviluppo di acido solfidrico, azoto e formazione di ossido di uranio.

Lasciato esposto all'aria, il rosso d'uranio idrazinico, che ha la composizione $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{HS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — perde lentamente, ma con maggior facilità che non il corrispondente sale ammonico — la molecola instabile di idrazina, assorbendo due molecole di acqua, e si trasforma nel composto fondamentale del rosso uranico $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)\text{O} \cdot \text{H}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, il quale può aggiungere con grande facilità una molecola di ammoniaca colorandosi in rosso sangue.

Del resto, il rosso d'uranio idrazinico si può ottenerlo assai facilmente dal rosso d'uranio ammonico, trattando questo con idrato di idrazina, evaporandone l'eccesso e l'ammoniaca a bagnomaria. Lo sviluppo di ammoniaca incomincia già a freddo, e la sostituzione dell'idrazina all'ammoniaca è completa.

⁽¹⁾ F. Ephraim u. H. Pietrewski, B. D. Ch. Ges., 392, 1911.

DATI ANALITICI.

Gr. 5 di nitrato di uranile furono sciolti in 100 cc. di acqua, e si aggiunse idrato di idrazina fino ad aver reazione decisamente alcalina; si acidificò in seguito leggermente con acido nitrico, e si sottopose il precipitato giallo in sospensione all'azione dell'acido solfidrico in corrente piuttosto energica. Il precipitato, da giallo, passò al rosso arancio (in qualche caso si ebbe una colorazione cioccolatta in principio, che spariva insistendo nell'azione dell'acido solfidrico). Mantenendo sempre la temperatura ordinaria si scacciò tutto l'acido solfidrico con una corrente di ossigeno.

Una parte di questo precipitato fu raccolto entro un erogiuolo di *abundum*, assai conveniente per i successivi lavaggi con solfuro di carbonio, e una parte si trasformò in rosso d'uranio idrazinico per aggiunta di un eccesso di idrato di idrazina. Durante l'aggiunta di questa, si scaldò leggermente a bagnomaria e si agitò continuamente il liquido. In qualche caso col riscaldamento si osservò una parziale riduzione e la precipitazione di un composto violetto, assai analogo a quello che si ottiene esponendo al sole l'acetato di uranio. Probabilmente, in questi casi, non tutto l'acido solfidrico era stato scacciato.

Il precipitato rosso arancio, che sembra essere la forma più stabile, corrisponde alla composizione $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Trovato		Calcolato
	I	II	
U	67.70	67.40	67.20
N	6.71	6.24	6.31
S	3.47	3.64	3.61

Il composto rosso-vermiglio, seccato a 100°, corrisponde a $5\text{UO}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HS}_2\text{N}_2\text{H}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	
U	67.60	—	—	67.50
N	8.46	8.16	7.63	7.94
S	3.52	—	—	3.62

In I e II l'azoto fu determinato col metodo del Dumas e in III col metodo del Rimini.

Dal rosso d'uranio idrazinico sono passati con molta facilità ad altri derivati dei metalli pesanti, di cui non ho fatto però l'analisi. Così, trattando il composto idrazinico con solfato di magnesio, oppure di cobalto, di nichel, di manganese, di zinco o di cadmio, si ottengono i corrispondenti derivati che sono tutti colorati più o meno in rosso cupo.

Coi solfati di alluminio e di uranile, a causa della loro acidità, si ha la stessa reazione di un acido forte, vale a dire si sviluppa acido solfidrico e si separa alquanto zolfo.

Col solfato di rame si ottiene la riduzione del sale ramico con abbondante sviluppo di azoto puro, essendo la soluzione acida.

Col cloruro mercurico, anche per ebollizione, non si sviluppa azoto; in presenza di potassa si ha la reazione del Rimini.

Geologia. — *Sulle correlazioni del pampeano con i fenomeni quaternarii della glaciazione.* Nota di G. ROVERETO, presentata dal Corrispondente A. ISSEL⁽¹⁾.

Sinora quelli che hanno sostenuto che il pampeano corrisponde al quaternario dell'emisfero settentrionale, lo hanno fatto con sì poveri ed erronei argomenti, che all'illustre Fiorentino Ameghino fu facile ribatterli e confutarli, per cui egli sempre più si persuase che il pampeano fosse pliocenico, e su ciò edificò tutte quelle sue ammirabili, ma forse poco fondate teorie, sull'origine della specie umana. Io sono venuto alla conclusione che il pampeano — ossia la serie dei terreni, prevalentemente *loessici*, che vanno dal fuelchense al lujanense, come l'Ameghino perfettamente distiuse e raggruppò — è quaternario, seguendo una via affatto nuova, ossia cercando di stabilire i rapporti presentati dai terreni della Pampa con gli effetti delle pulsazioni climatiche quaternarie, con le morene, con l'alluvionamento fluvio-glaciale, con il terrazzamento.

Denomino *pichileufense*, dalla valle del Pichileufù (alto Limay), dove primieramente l'ho osservato, il complesso delle più antiche morene che stanno ai piedi delle Ande, sul margine dell'altipiano patagonico; da esse si parte la grande coltre dei *rodados patagonicos*, i quali, come già ho detto in altra Nota, vengono così a risultare fluvio-glaciali; ad essi spetta il nome di *tehuelchense*, che in tal modo è per la prima volta precisato. Sia le morene del pichileufense, sia l'alluvionamento tehuelchense rappresentano il prodotto di due espansioni glaciali, che sino ad ora non ho potuto distinguere se non per tratti limitatissimi.

Nella zona pedemontana delle Ande, lungo la Pampa, mancano le morene extra-montuose e manca pure un continuo altipiano, perchè le correnti conseguenti dapprima, e quindi le subseguenti e le obseguenti, lo hanno profondamente suddiviso; però nelle isolate *mesetas* si può osservare che esiste costantemente un livello ciottoloso alla base del pampeano, e fra questo e l'araucano: tale livello, pure considerato tehuelchense, indica la estensione verso il nord dello stesso periodo umido infraglaciale, osservato in Patagonia. Per di più, nei dintorni di Cordova, ai piedi orientali della Sierra omonima, si ha un potente cono di deiezione, che può immaginarsi

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 24 settembre 1912.