

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

2) esso fondeva a 210-212° e tale punto di fusione non variava nella prova fatta mescolandolo con uguale quantità di ioduro di difenileniodonio ottenuto per altra via;

3) dibattuto con ossido di argento umido comunicava netta reazione alcalina al liquido, e l'acqua di detta prova dava tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche.

ESPERIENZA II. — Circa 12 gr. di tetracloruro di o-o'-diiodosodifenile (p. f. 130°) furono lasciati sotto acqua per alcuni mesi, indi si separò per filtrazione la parte solida dalla parte acquosa; questa aveva reazione acida per acido cloridrico e con ioduro di potassio dava un lieve intorbidamento giallo. La parte rimasta su filtro invece venne lavata a lungo con etere, alcool, cloroformio, finchè rimase in piccola quantità una polvere gialla insolubile negli ordinari solventi. Dopo ricristallizzazione dall'acqua essa mostrava tutte le proprietà del ioduro di difenileniodonio. L'aver riscontrato qui la base iodonica allo stato di ioduro dipende dalla azione ulteriore dell'acido cloridrico presente sopra il iodato primieramente formatosi.

Chimica. — *Studi sui sali dell'uranio*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e OLGA GRECO D'ALCEO, presentata dal Socio E. PATERNÒ (1).

In studii precedenti, una parte dei quali è stata pubblicata in questi Rendiconti, uno di noi ha avuto occasione di occuparsi di alcuni speciali sali di uranio, dove questo elemento si trova in parte in forma di triossido e in parte in forma di perossido UO_4 , ed è giunto alla conclusione che essi debbono considerarsi come complessi fra un sale di uranile e un peruranato o il perossido di uranio.

In considerazione di tali risultati abbiamo ora voluto fare qualche indagine sulla capacità generale dei sali di uranile di dare complessi, perchè, in considerazione del carattere elettrochimico poco spiccato del perossido, non era escluso che si potesse trovare un parallelismo fra la capacità dei sali di uranile di aggiungere lui, e quella di sommare altre sostanze (sopra tutto organiche) di funzione chimica pure non molto accentuata. Riferiamo in quanto segue i risultati sinora ottenuti.

Nella lista delle sostanze che i sali metallici possono aggiungere, arricchitasi soprattutto in questi ultimi anni, si può citare, fra le più facilmente addizionabili, l'ammoniaca, le ammine alifatiche, aromatiche e cicliche,

(1) Pervenuta all'Accademia il 20 ottobre 1912.

l'urea, gli ureidi e altri derivati ammidici, il cianuro mercurico, mentre altre sostanze, come gli alcoli, eteri, solfuri, seleniuri, cianuri organici, presentano una addizionabilità più limitata e son perciò di meno interesse per uno studio preliminare.

Poichè i sali uranilici ordinari danno colle ammine un precipitato di pirouranato, insolubile nell'eccesso di reagente ⁽¹⁾, si può tentare di ottenerne composti di addizione solo colle basi debolissime come la urea e tiourea, o i corpi neutri come il $HgCy_2$; invece gli uranilosali complessi, dove l'uranio fa parte dell'anione, possono essere cimentati anche con qualche ammina delle meno energiche.

I criterî che han servito di norma sono stati i seguenti: Se il sale uranilico e la sostanza organica son capaci di dare per mescolanza un composto, e questo è meno solubile dei componenti, ne è ovvia la preparazione e il riconoscimento. Ma se tale separazione non ha luogo neppure dalle soluzioni sature, può ancora darsi che il composto esista, limitatamente allo stato di soluzione, perchè, secondo la legge di massa, deve sussistere in essa un determinato rapporto fra la concentrazione del composto e il prodotto delle concentrazioni dei componenti, eventualmente innalzate a opportune potenze: può darsi quindi che anche quando queste ultime hanno raggiunto, colla saturazione, il loro valore massimo, la soluzione non sia ancora satura rispetto al composto. In questa eventualità (poco probabile nel caso dei sali uranilici più solubili, e indizio in ogni caso di poca stabilità del composto) un altro criterio può trarsi dall'aumento anormale della solubilità dei componenti, ed esso riesce particolarmente comodo ad applicare nel caso di un componente poco solubile. Sotto un'apparenza un poco diversa, si ha lo stesso fatto nell'ostacolo che la presenza della sostanza organica oppone alla formazione dei precipitati caratteristici pei sali usuali del metallo. Altro criterio può aversi, ove le condizioni sperimentali lo permettano, dalla ripartizione del sale metallico fra l'acqua e un altro solvente non miscibile: se questa, in presenza della sostanza organica, è spostata a favore della fase acquosa, se ne può dedurre che la più gran parte del sale si trova impegnato in un nuovo composto. Qualora tutti questi saggi dian risultati sfavorevoli, non si può ancora escludere totalmente che possa esistere un composto fra sale e sostanza organica, poichè, trattandosi di soluzioni concentrate, i criterî sono di solo ordine qualitativo: si può però concludere che, anche se esiste, la sua stabilità è piccolissima, e ciò è già molto dal punto di vista della sistematica.

⁽¹⁾ La letteratura può vedersi nell'ultima edizione dell'anorganische Chemie di Gmelin-Kraut: citiamo solo, fra i lavori recentissimi, le osservazioni di Simssen sull'etilendianmina (Chem. Centr., 1911, II, 640) e di Salvadori sull'idrazina (Rend. soc. chim. ital., 1912, 30).

Seguendo questi criteri, si è constatata una addizionabilità praticamente nulla nei seguenti casi (di cui daremo i dettagli nella Gazzetta chimica): cianuro mercurico, urea, tiourea di fronte al nitrato uranilico; urea, esametilendiammina di fronte all'ossalato uranilico; esametilendiammina, anilina, piridina di fronte al pirofosfato, malonato, succinato complessi di uranile e sodio. Sembra adunque che, sia come catione sia come anione, l'uranile non abbia tendenza ad addizionare i composti azotati; ma a schiarir meglio la cosa abbiamo voluto studiare i sali uranilici di qualche amminoacido, dove si viene necessariamente a introdurre nella molecola il gruppo amminico, facilitandone così di assai l'addizione, per poco che il sale metallico ne sia suscettibile. E realmente, il più dei loro sali sono sali anomali, assai più stabili di quel che corrisponde alla forza dell'acido e della base che li costituiscono, e che non danno, o male, le reazioni tipiche del catione, appunto per la loro natura di complessi interni, come risulta dagli studi del Ley e, fra gli italiani, del Bruni⁽¹⁾. Abbiamo così tentato preparare i sali degli acidi amminoacetico, aspartico, amminobenzoico, solfanilico.

Seguendo il procedimento usuale per gli amminoacidi, si provò dapprima a digerire con una soluzione concentrata di glicocollo l'idrato uranilico o anche il pirouranato potassico avuto per via umida; ma rimasero inattaccati. Tentando la doppia decomposizione fra solfato di uranile e amminoacetato di bario, l'uranio precipitò completamente come sale basico. Sembra dunque non vi sia tendenza a formare un sale internamente complesso, e che la glicocollo agisca solo per il suo carbossile, che si sa essere debolissimo.

L'aspartato si ebbe per doppia decomposizione, versando una soluzione di nitrato uranilico in una di aspartato monosodico. Si ha un precipitato fiocoso, ma ben filtrabile, di color giallo verdastro, un po' solubile in acqua, insolubile nell'aspartato alcalino, che ha dato all'analisi questi numeri: Trovato $\% \text{UO}_3 = 48,9$; $\text{N} \% = 4,90$. Calcolato per $\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \% = 48,68$; $\text{N} \% = 4,75$. È dunque un composto definito, ma deve la sua origine solo alla maggiore energia dell'acido aspartico, e non sembra affatto un complesso interno: infatti nell'acqua bollente si scioglie con una certa facilità, ma soggiace alla idrolisi, perchè si ridepone per raffreddamento con un aspetto diverso (polvere fina, che si stacca male dalle pareti) e la sua composizione è intermedia fra quella iniziale e quella di un sale $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4$ per quale si calcola $\text{UO}_3 \% = 71,37$; $\text{N} \% = 3,48$: mentre si è trovato $\text{UO}_3 \% = 60,3$; $\text{N} \% = 4,50$.

Nel caso dell'acido amminobenzoico la soluzione di questo, neutralizzata con soda alla fenoltaleina, dà col nitrato uranilico un precipitato giallo verdastro, insolubile nell'eccesso di sale alcalino, che, ottenuto a freddo, è fiocoso e male filtrabile, mentre a caldo si depone come sabbia cristal-

(¹) Bruni, Gazz. chim. ital., 1904, pag. 519, dove si trova la bibliografia precedente.

lina. All'analisi ha dato: H_2O % = 11,1 (a 100°); UO_3 = 47,5; N = 4,88. Per $UO_2(C_7H_5O_2N)_2 + 4H_2O$ si calcola H_2O = 11,7; UO_3 = 46,6; N = 4,55. Evidentemente il prodotto era un po' sfiorito.

Il solfanilato sodico non dà, a freddo, precipitato con nitrato uranilico; ma se si concentra la soluzione su b. m., si depone gradualmente una polvere sabbiosa, giallo arancio, la cui composizione corrisponde a $UO_3 \cdot C_6H_7O_3NS + H_2O$, per cui si calcola UO_3 % = 58,09; N % = 2,84, mentre si è trovato UO_3 % = 57,8; N % = 3,16. La maniera di formazione accenna più ad un sale basico che non ad un complesso: se infatti se ne varia la preparazione, digerendo con acido solfanilico l'idrato uranilico, questo, senza sciogliersi, assume un colore più vivo, e il nuovo prodotto si avvicina per la sua composizione al sale normale $UO_2 \cdot C_{12}H_{12}N_2S_2O_6$ per cui si calcola UO_3 % = 46,66; mentre si è trovato: UO_3 % = 49,1; N % = 4,03; 4,18.

Poichè tutti questi sali di amminoacidi non presentano nulla di anormale per quanto concerne la loro stabilità e i loro caratteri, ne risulta confermata anche da questa parte la poca tendenza dell'uranile a dar complessi sul tipo del cobalto, nichel, cromo, ecc. Non è dunque in questa direzione che occorre cercare le analogie per i persali scoperti da uno di noi.

Notiamo pure che i risultati sopra riportati sono stati confermati da misure sugli spettri di assorbimento dei vari sali; ma su ciò ci riserviamo di riferire in seguito.

Si è voluto estendere questi studii ai sali uranosi, che presentano cogli uranilici parecchie analogie (poca energia delle basi con facile idrolisi dei sali, tendenza a dare anioni complessi, ecc.).

Data la debole natura basica dell' UO_2 , era superfluo di cimentare quei suoi sali che, come il cloruro, si decompongono già coll'acqua, e si sono cominciate le indagini col solfato, sale dotato di stabilità rilevante, che risulta confermata anche dal presente lavoro. Esso si è preparato per riduzione al sole del solfato uranilico con alcool⁽¹⁾ per averlo allo stato solido, riuscendo facile soprattutto la preparazione del tetraidrato $U(SO_4)_2 + 4H_2O$, mentre dove ne occorreva una soluzione si è preferito, come più sbrigativa, la riduzione elettrolitica. Questa soluzione dà con piridina ed esametilentetrammina un precipitato immediato di idrato nero, insolubile in eccesso di reattivo: analogamente si comporta l'anilina. Invece, operando in assenza di acqua, e cioè macinando in mortaio il sale solido sotto anilina e piridina, esso rimane inalterato.

Non diverso risultato ha dato un sale tipicamente complesso, l'acido diuranossilico, avuto trattando la soluzione di solfato uranoso con soluzione concentrata e calda di acido ossalico: precipitò così lo stesso composto

(¹) Giolitti, Gazz. chim. ital., 1905, b, 151-161.

$2U(C_2O_4)_2, H_2C_2O_4 + 8H_2O$, già ottenuto dal Kohlschütter col cloruro. Si trovò infatti $UO_2\%$ 51,6, equivalenti di riducente al permanganato 1,29%, mentre si calcola 50,52 e 1,307 rispettivamente. Questo prodotto, una polvere verde grigia, quasi insolubile in acqua, macinato in mortaio sotto anilina o piridina non cambia molto di aspetto, ma ai saggi analitici mostra avere assorbito quantità notevole di base, che per altro si è limitata a salificarne l'idrogeno acido, senza ulteriore addizione. Si trovò infatti pel sale di piridina: $UO_2\%$ = 49,9; $C\%$ = 22,5; $H\%$ = 1,24; $N\%$ = 2,80, mentre per $2U(C_2O_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot Py_2$ si calcola: $UO_2 = 50,23$; $C = 22,28$; $H = 1,11$; $N = 2,60$ e pel sale di anilina: $UO_2\%$ = 51,0; $C = 24,4$; $H = 1,77$; $N = 2,95$ mentre per $2U(C_2O_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot An_2$ si calcola: $UO_2 = 50,79$; $C = 24,79$; $H = 1,50$; $N = 2,63$.

Da questi primi saggi, appare dunque che i sali uranosi si accostano agli uranilici anche nella poca tendenza a dare complessi amminici. Non son molti gli altri sali su cui si potrebbero controllare ed estendere questi primi risultati, perchè la chimica dell'uranio tetravalente, è per ora, assai poco sviluppata, e per ciò si è creduto conveniente prepararne qualcuno nuovo, includendovi particolarmente i sali degli amminoacidi.

Aspartato uranoso. — Si è preparato questo sale esponendo alla luce solare una soluzione idroalcolica di cloruro uranoso e cloridrato di acido aspartico; ci interessava infatti di avere una soluzione omogenea, mentre l'acido aspartico e l'aspartato uranilico sono poco solubili. Al sole di giugno si ebbe fin dall'inizio intorbidamento con deposizione di una polvere fina, verde biancastra, che aderisce un po' alle pareti, e che fu raccolta, lavata con alcool al 50%, poi seccata fra carta. Le analisi hanno dato risultati diversi secondo i preparati, ma in complesso sembrano accennare a un miscuglio di aspartato basico $UO(C_4H_6NO_4)_2$ e di cloruro basico $UOCl_2$. Su questo composto continuano gli studi.

Amminoacetato uranoso. — Per analogia col caso precedente si tentò prepararlo da una soluzione idroalcolica di solfato uranilico e glicocollo in eccesso. Al sole si ebbe pure intorbidamento immediato con colorazione verde-bruno e separazione di un deposito semifluido, dello stesso colore. Questo deposito separato per decantazione dal liquido e ripreso con poca acqua, si solidificò in polvere verde grigia, e si dimostrò solfato uranoso, $U(SO_4)_2 + 4H_2O$, che è già stato altre volte osservato sotto forma anormale (Giollitti). Si adoperò allora una soluzione di cloruro uranoso, e si osservò lo stesso imbrunimento della soluzione, ma sul fondo della bevuta si deposero piccoli cristallini di color bruno, in quantità scarsa, che non aumentò neppure per insolazione prolungata; all'analisi si ottenne $UO_2\%$ = 77,0; $N\%$ = 4,84. Per $UO_2 \cdot C_2H_5NO_2$ si calcola: $UO_2 = 78,3$; $N = 4,04$.

I risultati ottenuti si potrebbero solo interpretare come di un complesso interno, ma noi li diamo con molta riserva, perchè non van d'accordo colla

poca stabilità di questo composto, che non ci è riuscito riottenere ripetendo la preparazione: speriamo di essere più fortunati in seguito.

Succinato uranoso. — Lo si ebbe trattando una soluzione acida di solfato uranoso, ottenuta per elettrolisi, con un notevole eccesso di succinato sodico, che determinò un precipitato verde chiaro, la cui analisi diede: $\text{UO}_2\%$ = 66,8; $\text{C}\%$ = 12,0; $\text{H}\%$ = 2,15. Per $\text{UO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ si calcola UO_2 = 66,53; C = 11,80; H = 1,97. Come si vede, si tratta di un sale basico, nonostante l'eccesso di acido libero, e sebbene il succinico sia un acido discretamente forte. È per questa ragione che abbiamo attribuito la formula di un sale basico anche all'aspartato, non parendo verosimile la salificazione del secondo carbossile dell'acido aspartico, che è notoriamente debolissimo.

Malonato uranoso. — Mescolando solfato uranoso con eccesso di malonato sodico, la soluzione resta limpida: concentrata su b. m. in corrente di CO_2 depone una polvere verde cupa di solfato basico (Trovato $\text{UO}_2\%$ = 70,6; $\text{SO}_3\%$ = 20,9. Calcolato per $\text{UO} \cdot \text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: UO_2 = 69,85; SO_3 = 20,70). Esponendo al sole una soluzione idroalcolica di solfato uranilico acida per solforico libero con eccesso di malonato sodico, si ha ugualmente separazione di solfato basico, non ostante che qui l'uranile esistesse già in forma di complesso malonico: evidentemente la stabilità del solfato rende inutile ogni tentativo di preparare il malonato in presenza di solfatojoni, onde in un terzo saggio si operò con soluzione idroalcolica di cloruro uranilico e malonato sodico. Al sole si ebbe inverdimento immediato e poi separazione di una polvere verde, granulosa, che all'analisi diede $\text{UO}_2\%$ = 58,7; $\text{C}\%$ = 7,52; $\text{H}\%$ = 3,2. Per $\text{UO} \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ si calcola: UO_2 = 58,2; C = 7,75; H = 3,01.

In un altro saggio, diretto alla preparazione di un malonato complesso, si ridusse elettroliticamente una soluzione di uranilmalonato sodico, con eccesso di acido malonico, su catodo di platino: l'anodo dello stesso metallo pescava in una soluzione acida di malonato sodico, separata da un diaframma poroso in porcellana. All'uso di questo si dovette però rinunciare, poiché quasi subito se ne ostruivano i pori, per formazione di un deposito verdastro, mentre si manifestava una fortissima cataforesi. Evidentemente si tratta di un fenomeno analogo a quello osservato dal Coehn per le soluzioni cobaltiche, dove il diaframma viene ostruito da un prodotto elettrolitico di ossidazione e di idrolisi (Co_2O_3)⁽¹⁾.

In minor grado, osservammo lo stesso caso nella riduzione elettrolitica degli uranilossalati, mentre è quasi nullo nel caso del solfato, e ciò sta in relazione colla energia crescente dell'anione. Sostituendo al diaframma poroso un tubetto di pergamena, si eliminò questa perturbazione, e si ottenne così

(¹) Z. Elch., IV, 503.

nello spazio catodico un liquido verde intenso che fu concentrato per ebollizione a pressione ridotta, e che infine su acido solforico depose piccoli cristalli verde cupo, dieiroici in rosso, che all'analisi diedero: $\text{UO}_2\%$ = 43,4; $\text{C}\%$ = 16,9; $\text{H}\%$ = 1,85. Per $\text{U}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ si calcola: UO_2 = 43,17; C = 17,24; H = 1,60. In questo caso dunque si è avuto la formazione di un sale complesso, analogo agli uranosalati già conosciuti. Ci proponiamo di fare simili prove anche per il succinato.

Ftalato uranoso. — Questo sale fu preparato, come il succinato, da solfato uranoso e ftalato potassico: precipitò una polvere chiara, che diede all'analisi: $\text{UO}_2\%$ = 56,9; $\text{C}\%$ = 20,85; $\text{H}\%$ = 2,50. Per $\text{UO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ si calcola: UO_2 = 57,37; C = 20,31; H = 2,12. Anche qui, dunque, si è avuto un sale basico.

Tricloroacetato uranoso. — Lo si ebbe esponendo al sole una soluzione idroalcolica di tricloroacetato uranilico (da solfato uranilico e tricloroacetato di bario). Si separarono quasi subito aghetti verde grigio, che contenevano acido tricloroacetico, e all'analisi diedero $\text{UO}_2\%$ = 43,1. Per $\text{UO}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ si calcola: $\text{UO}_2\%$ = 42,71.

Siamo attualmente occupati nel completare questi studi e preparare altri sali organici del biossido di uranio, onde preghiamo che questo argomento ci sia riservato per un po' di tempo.

Chimica-fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Un caso speciale di racemia* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e G. ROTONDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che le miscele di antipodi ottici possono dar luogo alla formazione di corpi racemici o di cristalli misti o di conglomerati. La distinzione fra i vari casi è possibile, come insegnò soprattutto Roozeboom ⁽¹⁾, applicando la teoria degli equilibri eterogenei, e massime coll'esame delle curve di congelamento. È necessario poi rilevare che il comportamento scambievole degli antipodi ottici varia a seconda delle temperature, essendo possibile soltanto

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXVIII, 494.