

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

sono indicati colle stesse lettere: ed è perciò che, in corrispondenza alle cinque curve di saturazione, la tabella è divisa in cinque parti orizzontali.

Le altre curve della figura, e precisamente quelle che delimitano il campo delle soluzioni sature, sono le isoterme dei quattro sistemi ternarii, sono cioè le curve di saturazione che rappresentano le soluzioni sature di un solo sale in presenza di un secondo sale con un ione a comune.

Dall'esame della figura si può dedurre quale sale solido può trovarsi in contatto con un altro sale solido in soluzione satura. Il NaNO_3 solido, p. es., può trovarsi in contatto con NaCl e con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ma non con $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; invece il NaCl e il $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ possono trovarsi in contatto con uno qualunque degli altri sali. Ciò viene a dirci che delle due coppie di sali, costituenti la coppia reciproca, è stabile alla temperatura di 30° la coppia $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; l'esame del sistema ad altre temperature sarebbe necessario per stabilire la temperatura di trasformazione, di là dalla quale è invece stabile la coppia $\text{NaNO}_3 + \text{BaCl}_2$.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali uranilici*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e OLGA GRECO D'ALCEO, presentata dal Socio E. PATERNO.

In una Nota precedente ⁽¹⁾ si sono esposti i risultati di studi sulla capacità dei sali uranilici e uranosi di formare complessi colle ammine, e si è accennato che i risultati, soprattutto negativi, là ottenuti, erano stati confermati da osservazioni sugli spettri di assorbimento. Di questi ultimi appunto si occupa la Nota presente.

Gli spettri furono fotografati nel modo consueto, con un buon spettroscopio di A. Hilger, Londra, che dà tutto lo spettro visibile, fra le linee 778 e 390, avendo una lampada Nernst da 16 candele come sorgente luminosa, e un tubo Baly ⁽²⁾ per realizzare gli spessori variabili, che furono di mm. 5; 7,4; 10; 14,2; 20; 28,4; 40; 50; 65; 80. Si usarono per lo più le lastre Lumière al gelatino bromuro, che con quel dispositivo restavano impressionate (per una esposizione di $60''$) fra le 590 e 410; qualche volta le Pinacyanol bathed di Wratten e Wainwright, che restavano impressionate fra 700 e 415, con un minimo di sensibilità nel verde (500 a 560). Ai due estremi di ogni lastra si fotografava in ogni caso lo spettro dell'elio, come riferimento ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei, XXI, 2, 1912 (620-626).

⁽²⁾ Baly, Journ. chem. Soc., 85, 1031.

⁽³⁾ Per quanto concerne la lettura dei nostri spettri, che richiede la conoscenza delle relazioni fra distanze lineari e lunghezze di onda, questa, che è determinata dall'indice di rifrazione del prisma e forma e dimensioni dell'apparecchio, non potrebbe aversi in modo rigoroso se non con una formola assai complicata, nè i comuni manuali (Ostwald-Luther

Ed ora passiamo ai risultati sperimentali.

Nella prima Nota si è accennato che non si è potuto preparare l'amminoacetato uranilico nè trattando con acido amminoacetico l'idrato uranilico o il pirouranato potassico, nè per doppia decomposizione fra solfato uranilico e amminoacetato baritico: è purtuttavia concepibile che in soluzione si formi un composto di addizione, o anche, almeno in parte, l'amminoacetato per una reazione di questo genere: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot \text{NO}_3$.

Si son perciò fotografati gli spettri del nitrato uranilico in soluzione $\frac{1}{20}$ molecolare; e dello stesso più 5 molecole di acido amminoacetico. I due spettri, che qui non sono riportati, e saranno descritti nella Gazzetta chimica, differiscono assai poco tra loro, avendo le stesse bande, solo un po' più definite e spostate verso il rosso in presenza della glicocolla: ciò può interpretarsi come dovuto alle variazioni nell'alcalinità del liquido per opera del gruppo amminico, ma non accenna affatto alla formazione di un sale totalmente diverso come sarebbe l'amminoacetato uranilico, soprattutto se complesso. Il solfato uranilico (il cui spettro sarà pure descritto altrove) risente anche meno dell'aggiunta della glicocolla, e ciò sta in relazione colla sua minore ionizzazione.

Dalla Nota precedente risulta pure che non si sono ottenuti composti di addizione fra uranilossalato sodico e anilina o piridina: alle stesse con-

Messungen; Kohlrausch, *Praktische Physik*; Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*, ecc.) indicano formule empiriche che possano farne le veci; io ho trovato che una del tipo

$\frac{1}{\lambda} = A + B\sqrt{d+C}$, dove d è la distanza da un punto preso per origine (foggiata per analogia con la nota formula di dispersione del Cauchy), serve abbastanza bene entro un certo campo delle nostre fotografie: all'infuori di esso, continua a dare valori mediocri per l'estremità violetta, mentre sono assai divergenti per l'estremità rossa dello spettro. Per dare una idea della concordanza e dei limiti di validità, riporto qui una serie di valori calcolati, in base alle misure eseguite colla macchina a dividere su una lastra qualunque, mediante la formula numerica $\frac{10^6}{\lambda} = 1090 + 164,5\sqrt{d+12,78}$, ove la distanza d è la

distanza in millimetri dalla D_3 ; i vari numeri rappresentano le lunghezze di onda λ delle principali righe dell'elio (v. Kayser, *Spektroskopie*, V, 519) + le differenze (calcolato $-\lambda$): 667,8 + 50,1; 587,6 + 8,4; 504,8 + 0,2; 501,6 + 0,2; 492,2 + 0,2; 471,3 + 0,2; 447,2 - 0,2; 443,7 + 0,1; 438,8 - 0,2; 412,1 - 1,6; 402,6 - 2,6.

Allo stesso modo ho calcolato, in base a misure fatte sulle zincotipie colla macchina a dividere, le formule che si troveranno riportate a proposito delle varie figure. Esse differiscono un po' fra loro, in parte per disuguaglianze nella riproduzione fotomeccanica, e in parte a causa della costruzione dello strumento, per cui non si può dare a tutte le lastre, nelle esposizioni successive, una posizione assolutamente identica, perchè differenze analoghe, sebbene un po' minori, si riscontrano pure fra le negative. Esse, del resto, non superano qualche decimo di millimetro. A. M.

clusioni conduce l'esame degli spettri di assorbimento. Quello dell'uranilosale, in soluzione $\frac{M}{20}$, è riportato nella figura 1. Come scala, vi sono fotografate le righe dell'elio (da sinistra a destra): 667.8; 587,6; 501,6; 492.2; 471,3; 447,2; 438,8.

Le loro lunghezze di onda sono espresse in funzione della loro distanza d in mm. dalla riga D_3 mediante la formula (dedotta dalle misure sulla zinco tipia, lato inferiore) $\frac{10^6}{\lambda} = 1122 + 161,9 \sqrt{d + 12.33}$.

Le distanze non van contate dal centro delle righe, ma dal loro bordo dalla parte del violetto, perchè la fenditura dello spettroscopio Hilger è ad apertura unilaterale. Nello spettro si osserva: una banda debolissima, e riconoscibile solo coi maggiori spessori, intorno alla lunghezza di onda 489; una, stretta e assai permanente, col vertice a 471; una, ancora più permanente, a 455, la quale, col crescere dello spessore, si fonde nell'assorbimento generale del violetto; una a 442, che compare fin dai minori spessori e poi si fonde nell'assorbimento generale; infine, una a 432, riconoscibile solo cogli spessori minimi. La fotografia fu eseguita su lastra ortocromatica.

Nella figura 2 è riportato lo spettro di 25 cc. della soluzione precedente più 3 cc. di piridina; tutte le lunghezze del tubo Baly furon qui aumentate di $\frac{28}{25}$, allo scopo aver sempre lo stesso « spessore ottico » dello strato assorbente. Vi sono fotografate le righe dell'elio: 667.8; 587,6; 501,6; 492.2; 471,3; 447,2; 438,8. La formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D_3 , è $\frac{10^6}{\lambda} = 1121 + 162,5 \sqrt{d + 12.33}$, ed è stata dedotta da misure sullo spettro inferiore. Le bande di assorbimento sono qualitativamente le stesse, ma la posizione ne è un po' variata, e ne è un poco cresciuta la larghezza: così la banda a 489, debolissima per l'uranilosale puro, è qui meglio apprezzabile, e ha il centro a 493; l'altra, a 471, si trova all'incirca allo stesso posto, ma è più dilatata e scompare prima nell'assorbimento generale, ciò che può dirsi pure per l'altra a 455, mentre quella a 442 non è quasi riconoscibile nel maggiore assorbimento del violetto; la 432 è quasi del tutto scomparsa. Anche questa fotografia fu presa su lastra ortocromatica. Se manteniamo il caposaldo che ogni variazione nello spettro di assorbimento è indizio di variazione nella sostanza disciolta, occorre ammettere che in questo caso una certa azione la piridina deve averla avuta. Ma io ritengo che ciò possa interpretarsi, anzichè colla formazione di un complesso (il cui spettro, secondo ogni verosimiglianza, dovrebbe esser totalmente diverso da quello del sale iniziale) colla influenza che una base, sia pur debole come la piridina, deve avere avuto sulle condizioni di neutralità della soluzione: è stato infatti già osservato da altri (Morton e Bolton, 1873),

che una variazione nell'acidità delle soluzioni uraniliche fa variare la estensione, ma non la posizione delle bande: non identico, ma analogo effetto deve dunque aversi se, invece di acidulare, si alcalinizza debolmente la soluzione.

Le stesse determinazioni si sono fatte su un miscuglio di uranilossalato sodico ed esametilentetrammina, — questa nel rapporto di 5 molecole contro una di uranilosale in soluzione $\frac{M}{20}$, — il cui spettro è riportato nella fig. 3.

Vi si trovano le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2. La formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501,6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1127 + 161,4 \sqrt{d + 28,9}$, ed è stata dedotta da misure sullo spettro

inferiore. Per questo spettro, che è fondamentalmente uguale a quello dell'uranilosale puro, solo essendo un poco ridotta la estensione delle bande, si posson ripetere le stesse considerazioni del caso precedente: la esametilentetrammina, cioè, ha avuto influenza in quanto è base, ma non ha dato luogo a formazioni di complessi; e ciò è d'accordo con quanto si è trovato nella Nota sopracitata, per via puramente chimica.

Analoghe determinazioni si sono fatte coll'uranilomalonato sodico (in soluzione $\frac{M}{20}$). Lo spettro della sua soluzione, qui non riportato, si risente assai poco dell'aggiunta di piridina, che solo fa dilatare un poco le bande, non spostando i loro massimi.

A controllo poi delle conclusioni precedenti, si è esaminato un caso in cui l'azione chimica fra ammina e sale uranilico fosse fuori dubbio, per verificare se effettivamente lo spettro ne risentisse una notevole modificazione, e se quindi il suo mantenersi pressochè inalterato potesse senz'altro interpretarsi come dovuto a inattività chimica.

Dagli studi di Itzig risulta che il tartrato di uranile ha una costituzione anormale, di acido complesso uraniltartrico, che dagli alcali non viene decomposto, ma salificato con formazione di uraniltartrati, sul tipo, pare, del tartaro emetico. Si è dunque esaminato lo spettro del tartrato di uranile, solo e in presenza di piridina.

Nella fig. 4 è riportato lo spettro del tartrato doppio (o, più probabilmente, complesso) di uranile e sodio, $UO_2(C_4H_4O_6Na)_2$, ottenuto, in conc. $\frac{M}{20}$, per doppia decomposizione fra nitrato di uranile e tartrato sodico in proporzioni opportune. Vi sono riportate le righe dell'elio: 667,8; 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,3; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D_3 , è $\frac{10^6}{\lambda} = 1116 + 163,0 \sqrt{d + 12,3}$ ed è stata dedotta da letture fatte sullo spettro superiore. Nello spettro di assor-

bimento si riscontrano due bande, strette e assai permanenti, a 502 e 484; una terza, a 468, si intravede sull'orlo dell'assorbimento completo della parte violetta dello spettro. La lastra era ortocromatica, e da ciò l'indebolimento generale nel verde.

Lo spettro di 25 cc. della soluzione precedente più 3 cc. di piridina (con corrispondente allungamento del tubo Baly), è riportato nella fig. 5. Vi si trovano le righe dell'elio: 667,8; 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,3; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D_s è $\frac{10^6}{\lambda} = 1116 + 163,0 \sqrt{d + 12,3}$ ed è stata dedotta da misure sullo spettro superiore.

Lo spettro di assorbimento è qui assai diverso: le bande precedenti sono scomparse, dando il luogo ad una, abbastanza larga, col vertice a 496; l'assorbimento del violetto è assai maggiore, e si estende sempre più col crescere dello spessore, arrestandosi però nettamente a 507, anche per gli spessori massimi; nullo, al solito, l'assorbimento dei raggi meno rifrangibili. La lastra era anche qui ortocromatica. Non ci si può esprimere categoricamente sulla natura dell'azione chimica che ha avuto luogo in questo caso: probabilmente si ha il passaggio, sopra accennato, dall'uranilosale complesso, con due molecole di acido tartrico, al composto di Itzig, con una sola molecola di acido tartrico per un atomo di uranio, senza escludere però una addizione⁽¹⁾; ma in ogni caso è certo che una variazione è avvenuta, e vediamo che lo spettro di assorbimento non manca di risentirsene. A ragione dunque può escludersi una azione chimica dove la natura delle bande non è cambiata.

(¹) Sono in corso studi per precisare la questione in questo caso e in quello di altri acidi attivi, malico, chinico, lattico ecc. dove il problema può esser discusso anche col sussidio del potere rotatorio. A. M.

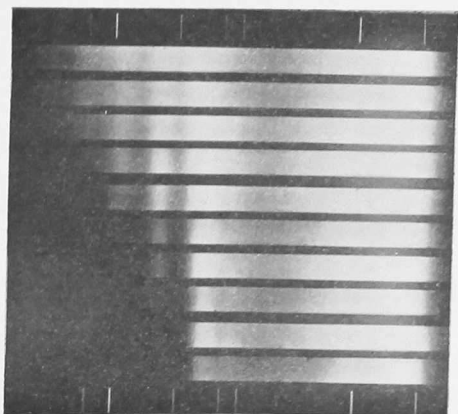


FIG. 1.
Uranilossalato sodico.

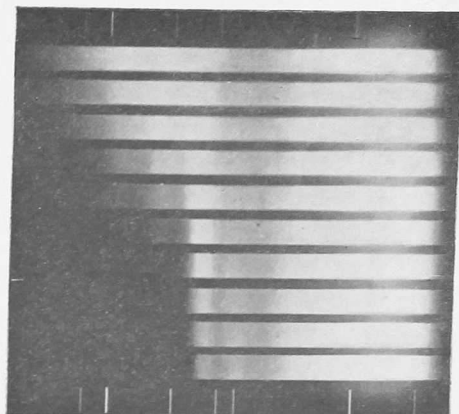


FIG. 2.
Uranilossalato sodico + piridina.

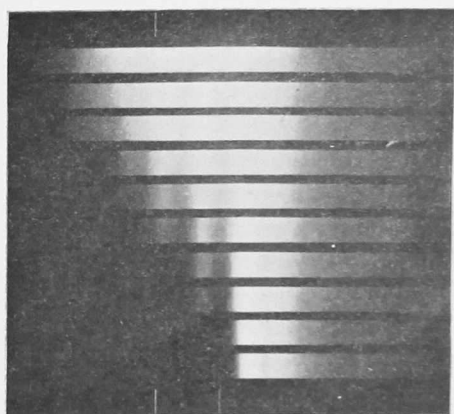


FIG. 3.
Uranilossalato sodico + esametilentetrammina.

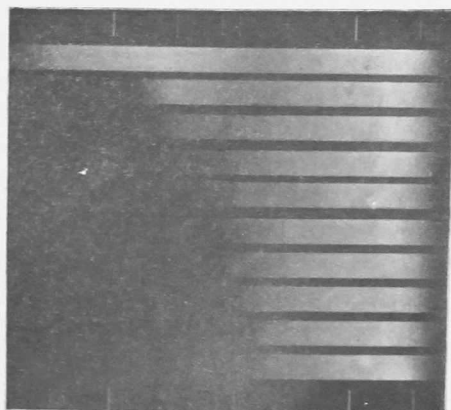


FIG. 4.
Uranilotartrato sodico.

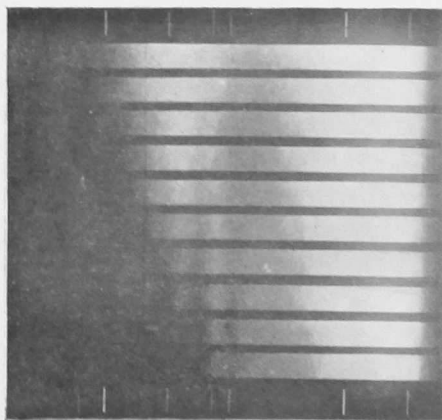


FIG. 5.
Uranilotartrato sodico + piridina.