

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica-fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali uranilici*. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e OLGA GRECO D'ALCEO⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Qualche determinazione si è fatta pure coi sali uranosi. Così si è esaminato comparativamente lo spettro del cloruro uranoso (per riduzione elettrolitica del cloruro uranilico, in soluzione un po' acida) con lo stesso in presenza di un forte eccesso di urea (si potè usare solo questa base debolissima, perchè le altre, come si è osservato nella Nota precedente, danno un precipitato nero di idrato uranoso). I due spettri, qui non riportati, non si distinguono sensibilmente fra loro, escludendosi così la formazione di composti di addizione.

Si è pure altrove osservato che da glicocollo e solfato uranilico ridotto con alcool al sole non può separarsi che solfato uranoso, indizio della stabilità (complessità) di questo sale; mentre col cloruro uranilico si è ottenuto un composto uranoso colla glicocollo, di cui si è data, sebbene con riserva, l'analisi. Correlativamente si è esaminata l'influenza che la presenza della glicocollo ha sugli spettri di assorbimento dei due sali. Già ad occhio questa risulta assai maggiore per il cloruro, che assume un color foglia morta, anzi che per il solfato. Colla spettrografia si è osservato quanto segue:

Lo spettro del solfato uranoso $\frac{M}{20}$ (per riduzione elettrolitica del sale uranilico, aggiunto della quantità necessaria di acido solforico) è riportato nella figura 6. Vi si trovano le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula per 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 superiore. Nello spettro di assorbimento si osserva: una banda a 541 che si espande pressochè simmetricamente col crescere dello spessore; una col vertice a 496, la quale si espande poco verso il rosso, ma largamente verso il violetto, e una larga zona diffusa, che dalla parte più rifrangibile si confonde coll'assorbimento generale del violetto, e dall'altra parte è limitata fra 440 (spessori piccoli) e 443 (spessori maggiori); vi son poi indizi di un'altra banda di assorbimento nella parte meno rifrangibile (verso 595).

Lo spettro della soluzione di solfato uranoso più glicocollo (24 molecole) è riportato nella fig. 7. Vi si vedono le righe dell'elio: 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione

(1) V. questi Rendiconti, seduta del 15 dicembre 1912.

delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1119 + 162,2\sqrt{d+12,3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Lo spettro presenta lo stesso aspetto generale del solfato uranoso, ma con qualche leggero spostamento nei massimi delle bande. Così la banda a 540 ha il suo massimo ora a 546; quella a 496, conservando il suo aspetto, culmina a 505; il limite della zona diffusa dalla parte più rifrangibile sta fra 449 (spessori medi) e 445 (spessori massimi), e si intravede una zona di assorbimento intorno a 434, mentre l'assorbimento della parte meno rifrangibile pare avere il suo massimo verso 606.

Lo spettro della soluzione di cloruro uranoso (soluzione $\frac{M}{20}$, circa 0,1N rispetto all'acido cloridrico, avuta per riduzione elettrolitica) è riportato nella fig. 8. Vi si vedono le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501,6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1118 + 163,0\sqrt{d+28,9}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Nello spettro di assorbimento si osservano varie bande che si vanno considerevolmente estendendo col crescere dello spessore. Due sono riconoscibili anche cogli spessori minimi: una, la più permanente, ha il centro intorno a 541, mentre l'altra il cui *maximum* si trova a 496, col crescere dello spessore si espande assai più verso il violetto che non verso il rosso. Un po' meno permanente è una banda che comparisce più tardi, col centro verso 431, che si espande quasi ugualmente nelle due direzioni dello spettro. Nel violetto si ha assorbimento dalla 410 in poi, ma si hanno indizi di assorbimento crescente nella parte meno rifrangibile dello spettro, forse per una nuova banda, il cui centro si troverebbe verso 594.

Lo spettro della soluzione precedente, addizionata di glicocolle in forte eccesso (24 molecole per una di UCl_4), è riportato nella fig. 9. Vi si vedono le righe dell'elio: 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1120 + 162,2\sqrt{d+12,3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

È evidente la differenza di questo spettro da quello precedente: in generale si ha un maggiore assorbimento, specie alle due estremità dello spettro, che ne costituisce la caratteristica diversità, e le bande preesistenti, mantenendosi le stesse per numero e caratteri qualitativi, sono assai più intense e larghe, e un po' spostate per quanto concerne la posizione dei massimi. Così, la banda a 541 ha ora il vertice a 555; quella a 496 lo ha a 508 (l'altra a 431 non si è cambiata), e l'assorbimento nel violetto comincia

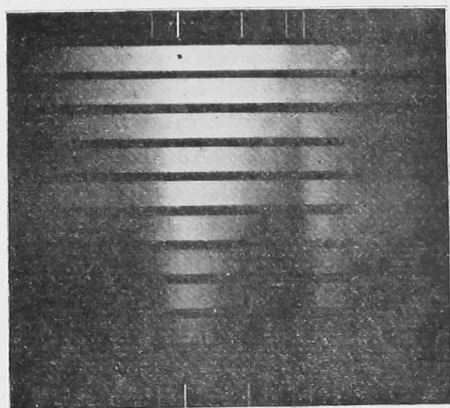


FIG. 6.
Solfato uranoso.

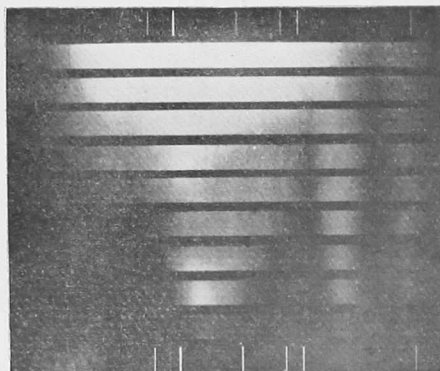


FIG. 7.
Solfato uranoso + glicocola.

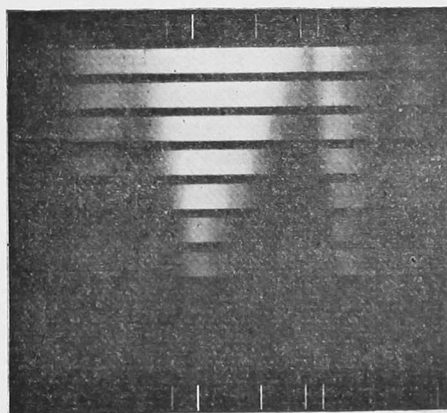


FIG. 8.
Cloruro uranoso.

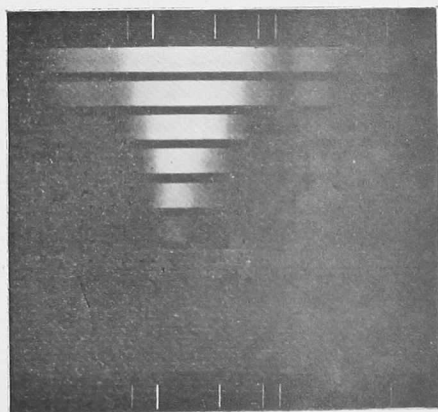


FIG. 9.
Cloruro uranoso + glicocola.

colla 417, mentre l'assorbimento dei raggi meno rifrangibili accenna ancora a una banda intorno a 594. Forse l'allargamento delle bande è dovuto alle variazioni di acidità del liquido, mentre l'assorbimento maggiore dipende dalle nuove molecole del composto colla glicocollo. Ad ogni modo è certo che la soluzione cloridrica risente assai più la presenza della glicocollo che non la solforica, in pieno accordo coi risultati del lavoro chimico. Una interpretazione sicura delle variazioni si potrebbe avere confrontando i vari spettri con quello del composto puro, ma, come si è accennato nella Nota sopra citata, non ci è finora stato possibile di ottenerlo se non in piccola quantità, onde non lo si è ancora potuto esaminare spettrograficamente come sarebbe desiderabile, e come si spera di fare in seguito ⁽¹⁾.

L'esame degli spettri di assorbimento sarà usato ancora come sussidio in quello studio sui sali uranosi che, come ho accennato nella Nota precedente, si sta continuando in questo laboratorio: e ciò tanto più, in quanto i notevoli e recenti lavori di H. C. Jones hanno mostrato che gli spettri di assorbimento, oltre a definire gli individui chimici isolati, posson servire a seguire le graduali variazioni degli equilibri chimici in seno alle soluzioni.

Chimica. — *Azione dell'acqua distillata sull'alluminio non puro.* Nota di A. SCALA, presentata dal Corresp. A. PERATONER.

Questo studio è stato iniziato in collaborazione colla compianta sign^a. dott^a. Margherita Mengarini ⁽²⁾ ed è il seguito di altri, già pubblicati, sui metalli piombo, argento, platino, ecc. ⁽³⁾. Interrotta disgraziatamente la collaborazione, esso è stato da me proseguito e terminato, ed i risultati espongo nella Nota presente.

Si doveva conoscere se l'alluminio, metallo non ossidabile, si discioglie nell'acqua distillata, allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il platino. Perciò, fu foggiato a coppa un pezzo di lamina di alluminio, acquistata dalla Casa Kahlbaum di Berlino: fu pulimentata con carta vetrata la superficie

⁽¹⁾ Da esperienze che ho in corso sembra che lo si possa ottenere dalla insolazione del pirouranato potassico sospeso in una soluzione idroalcolica di glicocollo; ma la riduzione procede assai lentamente. A. M.

⁽²⁾ Di questo lavoro ha già fatto cenno la predetta signora nella conferenza alla Società chimica di Milano. Rendiconti della Società chimica italiana, serie 2^a, vol. IV, pag. 221, an. 1912.

⁽³⁾ Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, vol. 18, pag. 111.

” ” ” ” ” ” ” 18, pag. 542.

” ” ” ” ” ” ” 19, pag. 505.

” ” ” ” ” ” ” Memoria, vol. VIII, 1911.