

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Per proseguire la descrizione del diagramma, lungo la KIL si decompongono le soluzioni solide e al disotto di MN si trova la modificazione β di K_2SO_4 .

Da quanto precede il diagramma risulta così diviso:

- a) campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e $CdSO_4$ primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide c ;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- e) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e β - $CdSO_4$ solidi;
- g) campo di contemporanea esistenza di $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- h) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$;
- i) campo d'esistenza dei composti e dei componenti nelle modificazioni β .
- k) campo d'equilibrio tra soluzione solida c e β - K_2SO_4 ;

Concludendo: $CdSO_4$ con Li_2SO_4 non forma nessun composto; con Na_2SO_4 forma tre composti, come $MgSO_4$: $3CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot Na_2SO_4$, $CdSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$ finora sconosciuti; con K_2SO_4 forma due composti, anch'essi finora sconosciuti: $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$ e $2CdSO_4 \cdot K_2SO_4$.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente.* Nota di I. BELLUCCI e R. CORELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio* (1). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e UGO PERRET, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In continuazione di studi precedenti di uno di noi (2), abbiamo esaminato gli spettri di assorbimento di alcuni sali dell'uranio, sia nella forma uranilica, sia nella uranosa; e nella presente Nota riferiamo brevemente sui risultati ottenuti, mentre la Memoria completa, con diagrammi e fotografie degli spettri più importanti, comparirà nella Gazzetta chimica.

(1) Nella presente Nota si deve a me il piano del lavoro e l'interpretazione dei risultati ottenuti; lo studente sig. Perret ha eseguito con mia piena soddisfazione la preparazione dei miscugli e la loro fotografia collo spettrografo Hilger. A. M.

(2) Rend. Acc. Lincei, XXI, 2 (850-854).

Per quanto concerne la tecnica adoperata, rimandiamo alla prima Nota su questo argomento, limitandoci a osservare che anche in questo caso si è potuta studiare la sola parte visibile dello spettro; per la fotografia dell'ultravioletto, che in questi ultimi anni ha fornito tanti risultati interessanti, non erano a nostra disposizione i mezzi necessari.

Si sono fatte anzitutto alcune osservazioni spettrografiche relativamente alla formazione di composti di addizione fra urea e nitrato di uranile, di cui già ci si occupò nel precedente lavoro (1). In soluzione diluita pare che non esista alcun composto, perchè una soluzione $\frac{\text{mol.}}{20}$ di nitrato presenta lo stesso spettro sia in assenza, sia in presenza di urea: in soluzione concentrata però le cose vanno diversamente. L'aggiunta del 30 % di urea a una soluzione al 40 % p. di nitrato uranile Kahlbaum ne fa virare il tono del giallo dal citrino al dorato, e lo spettro pure si mostra diverso. Potendo supporre che tale azione sia dovuta alle, sia pur deboli, proprietà basiche dell'urea, si è comparativamente esaminato lo spettro della stessa soluzione al 40 % di nitrato, che conteneva circa 1 % di NH_3 (la cui soluzione si era aggiunta sino a intorbidamento incipiente): anche qui il colore vira al giallo vivo. Gli spettri di assorbimento delle tre soluzioni hanno il medesimo aspetto generale; una banda stretta nella parte meno rifrangibile, e una, più dilatata, verso il violetto. Ma nel caso del nitrato puro, i loro centri si trovano rispettivamente alle lunghezze di onda 487 e 468,4; nella soluzione con urea sono a 497,5 e 475; in quella con ammoniaca, a 492 e 471. Come si vede, l'urea ha alterato la posizione delle bande di assorbimento assai più dell'ammoniaca, mentre, se avesse agito come base, ci si sarebbe dovuto attendere l'opposto. È dunque assai più verosimile che nella soluzione concentrata esista un prodotto di addizione, e aggiungiamo che questa conclusione è confermata da esperienze sulla ripartizione del nitrato uranilico fra acqua e alcool amilico, che saran rese note fra poco.

Con altre osservazioni si è raccolto nuovo materiale per la questione già accennata nel precedente lavoro, se i sali uranilici siano capaci di addizionare ammine. Si è studiato con maggiori dettagli il caso del malato uranilico, che dà uno spettro abbastanza ricco di righe osservabili col nostro apparecchio. In una soluzione $\frac{\text{mol.}}{10}$ (da un miscuglio di cloruro uranilico e malato potassico) si osserva una banda sottile col centro verso 505, una più larga, col centro a 487, e un'ultima mal distinta, perchè vicina all'assorbimento generale, col centro verso 471. A questa soluzione si aggiunse poi potassa, ammoniaca, piridina, anilina, sino a intorbidamento incipiente nel primo caso, in eccesso negli altri: i liquidi filtrati (che si mantengono solo

(1) loc. cit., pag. 622.

per qualche ora, e poi danno un precipitato più o meno abbondante) danno spettri che sono praticamente identici per la posizione delle bande, mentre le piccole differenze che possono osservarsi nel contorno dei loro orli non superano quelle che si hanno ripetendo la fotografia di una stessa soluzione. Al posto delle tre bande è sottentrata in ogni caso una banda unica, il cui centro si trova fra 492 e 491, mentre l'assorbimento della parte più rifrangibile si è un po' esteso. Tale somiglianza ci autorizza a concludere che l'uranile faccia parte, in ogni caso, dello stesso gruppo, cioè l'anione uranilomalico studiato chimicamente e polarimetricamente dall'Itzig, e che le ammine, come la potassa, agiscano solo per la loro funzione basica, escludendosi così la formazione di particolari complessi. Per quanto poi riguarda, in generale, le relazioni fra costituzione e spettro di assorbimento, è assai degno di nota il fatto (confermato, come vedremo, negli altri casi) che, mentre nelle soluzioni dove l'uranile funziona da catione gli spettri di assorbimento sono assai ricchi di bande, ne sono assai povere quelle ove esso ha una funzione anormale, facendo parte dell'anione.

Nel caso di questo malato si è voluto vedere se si manteneva la regolarità osservata da Bolton e Marton, che cioè l'aggiunta dell'acido libero conferisce maggiore nettezza alle bande; ma invece lo spettro del miscuglio di una molecola di malato uranilico con sei di ac. malico presenta un aspetto più sfumato.

Questi risultati han servito di norma per lo studio degli altri sali, dove si è cercato soprattutto di riconoscere la variazione dello spettro coll'alcalità del liquido, mentre si è usata, volta per volta, la base che appariva più conveniente. Anche questi sali furono ottenuti in soluzione $\frac{\text{mol.}}{10}$ per doppia decomposizione fra cloruro uranilico e sale alcalino, e addizionati poi di base sino a intorbidamento incipiente: la quantità necessaria varia un po' da volta a volta, ma corrisponde all'incirca a un equivalente di base per un atomo di uranio.

Il tartrato uranilico dà uno spettro di tre bande: una, sottile, col vertice a 505; una, più sfumata, col vertice, difficile a precisare, verso 485, e una terza, che si intravede appena sull'orlo dell'assorbimento generale, col vertice verso 471. Questi numeri, come si vede, sono praticamente identici a quelli che dà il malato, e ciò va d'accordo colla grande analogia di costituzione fra questi sali. L'aggiunta di potassa determina però nello spettro in questione una variazione che concorda solo qualitativamente con quella osservata nel malato: le tre bande, cioè, divengono solo assai più sfumate e difficili a identificare, ma non scompaiono, e i loro centri possono localizzarsi a 512, 494, 475: di queste, la mediana è la più intensa, e per la sua posizione corrisponde all'unica che può osservarsi nel malato.

Lo spettro del citrato uranilico presenta due bande: una abbastanza stretta, che comparisce sino dagli spessori minimi, col vertice a 495; l'altra più larga e sfumata, col vertice intorno a 477. L'aggiunta di potassa (in questo caso, in quantità equivalente all'uranio) determina la scomparsa quasi completa delle bande, solo riuscendosi a intravederne una nella parte mediana dello spettro, verso 492 (?).

Lo spettro del lattato, nel quale è assai sviluppato l'assorbimento generale, oltre che dell'estremità violetta, anche della rossa dello spettro, per la quale invece la maggioranza dei sali uranilici è abbastanza trasparente, mostra una banda debole, col centro intorno a 489, e una più larga e meglio definita, col centro a 475. Per aggiunta di alcali, aumenta assai l'assorbimento generale ai due estremi, mentre sono scomparse le due bande.

Il chinato uranilico mostra nel suo spettro una sola banda di assorbimento, col vertice intorno a 494. Per aggiunta di anilina (preferita alla potassa perchè questa, anche in piccola quantità, determinava dopo breve tempo un precipitato), scompare anche questa banda, e si ha uno spettro continuo.

Come risulta da studi eseguiti in questo laboratorio, e che presto saranno resi noti, i sali uranilici dei tre acidi ossibenzoici, per i loro anormali caratteri di solubilità, mostrano di essere internamente complessi. Questo risulta anche dai caratteri ottici: la soluzione del salicilato è di un bel rosso vivo, e rossastra è pure quella del paraossibenzoato, solo l'm-ossibenzoato presentando all'incirca il giallo consueto dei sali uranilici, mentre all'esame spettrografico le bande caratteristiche sono così indebolite che si possono appena intravedere.

Nei suoi interessanti studi, H. C. Jones ha mostrato che, col graduale trasformarsi dello spettro di assorbimento, si può seguire l'ossidazione dei sali uranosi in uranilici. Abbiamo voluto vedere se, allo stesso modo, si poteva facilmente seguire la doppia decomposizione fra un sale uranilico e un sale alcalino, e se ne sono scelti gli anioni in modo da dare in ogni caso un sale uranilico poco o anormalmente jonizzato, e dotato quindi di spettro possibilmente caratteristico. Si sono così esaminati gli spettri di assorbimento dei miscugli di solfato uranilico Kahlbaum con $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$, $\frac{3}{4}$ della quantità equivalente di malato potassico. Il miscuglio con $\frac{1}{4}$ di malato presenta una banda abbastanza stretta e non molto intensa, col vertice a 490, una più larga e più forte a 472, mentre una terza si intravede sul limite dell'assorbimento completo, e può grossolanamente localizzarsi verso 440. Il miscuglio con $\frac{2}{4}$ di malato dà uno spettro praticamente identico al precedente, mentre quello con $\frac{3}{4}$ se ne differenzia per la posizione delle tre bande, che hanno il

centro rispettivamente a 505, 487, 471. Se ricordiamo che lo spettro del solfato uranilico, secondo Deussen ⁽¹⁾, presenta bande a 488.5, 472.5, 456, 441, e quello del malato, come risulta dalla presente Nota, a 505, 485, 471, ne deduciamo che questo metodo ottico, almeno col dispositivo usuale, non sembra prestarsi a determinazioni molto esatte, in quanto che si riesce ad osservare solo l'uno spettro, o l'altro, sfuggendo le sfumature intermedie ⁽²⁾.

Dal fatto, poi, che anche col miscuglio a $\frac{2}{4}$ prevale lo spettro del solfato, e solo coi $\frac{3}{4}$ comparisce quello del malato, si può qualitativamente dedurre che l'affinità fra uranile e malatojone è dello stesso ordine di quella col solfatojone.

Analoghe osservazioni si fecero con miscugli di solfato uranilico e tartrato potassico, nelle stesse tre proporzioni. Il primo miscuglio presenta due bande abbastanza ben definite, coi vertici a 490 e 472, e due, meno definite, e sfumate verso il violetto, coi vertici a 456 e 444. Il secondo miscuglio presenta solo le tre bande a 490, 472, 456, mentre il terzo miscuglio mostra ancora tre bande, ma coi vertici a 505, 486, 471, ossia identiche a quelle del tartrato. Il comportamento è dunque uguale a quello del malato, a meno di dettagli secondari (come p. es. il mantenersi, nei miscugli col tartrato, della banda a 456, propria del solfato, la quale invece nel caso del malato è irricognoscibile fin da principio), onde le conclusioni tratte allora ne risultano confermate.

Sono pure stati fotografati molti spettri di sali organici dell'uranio tetravalente, ottenuti mescolando una soluzione di cloruro uranoso col corrispondente sale alcalino, in soluzione diluita (per lo più $\frac{\text{mol.}}{10}$); e per abbreviarne la descrizione, riassumiamo qui il loro carattere generale.

Nella parte visibile, questi spettri di assorbimento mostrano:

A: un gruppo di due o tre bande, sempre definite, a volte nettissime, fra le λ 680 a 650 circa.

B: una banda, per lo più mal definita, che può anche mancare, fra 610 e 587.

C: una banda, che col diminuire degli spessori si riduce a una striscia sottile, e che si espande soprattutto verso il violetto, col vertice a 560-540.

D: una banda larga, e sempre mal definita, dove può identificarsi un vertice verso 500 e, nei casi più favorevoli, un altro secondario, a 490.

⁽¹⁾ Kayser, Spektroskopie, III, 424.

⁽²⁾ Osservazioni spettrofotometriche, colle quali l'assorbimento può valutarsi quantitativamente, darebbero forse migliori risultati.

E: infine, nel più dei casi, una banda larga e mal distinta, col vertice verso 440, sebbene in alcuni casi, invece di essa, si possano osservare (F) due bande, coi vertici al di là e al di qua di 440.

Ecco ora la descrizione dei singoli spettri:

Malato uranoso. — Gruppo A: due bande, 684, più sottile, e 662, più larga; B = 605; C = 556; D, un vertice verso 499; E = 441 circa.

Malato uranoso + ac. malico libero. — L'aggiunta di acido ha avuto per effetto di rendere in generale le bande più sfumate, facendo addirittura scomparire le più mal sicure. Si osserva così: A = 678 e 666; C = 556; D = 499.

Tartrato uranoso. — A = 676, sottile, e 668, più larga; B = 608; C = 556; D = un vertice verso 501; E = 441, circa.

Chinato uranoso. — Il suo spettro è notevole per la ricchezza e nettezza delle bande nella regione rossa. Si ha: A = 684, 671, assai sottile, 655, 639; B = 601; C = 542; D, un vertice a 499; F = 473 e 427 appena accennate.

Chinato uranoso con eccesso di chinato potassico. — L'aggiunta ha avuto anche qui per effetto una diminuzione della trasparenza. Si ha: A = 687, 671, sottilissima, 604, 636; B = 591, meglio definita che non nel sale puro; C = 542; D = 497; mentre più oltre si manifesta l'assorbimento generale che non permette di stabilire se esistano altre bande nella parte più rifrangibile.

Citrato uranoso. — A = 678, 662, più larga, 658; B manca; C = 555; D, un vertice mal definito a 497; E = 437, incerta.

Lattato uranoso. — A = 671, finissima, 664, abbastanza larga, 649, sottile; B manca; C = 550; D, relativamente netta, con due vertici a 501 e 484; E = 437.

L'aggiunta di acido lattico libero a questa soluzione non ne fa variare molto l'aspetto generale, solo facendo scomparire una delle bande A, forse per fusione con un'altra, avendosi così le bande seguenti: A = 672, finissima, 659, abbastanza larga; B manca; C = 551; D, due vertici, uno a 503, e uno, assai poco netto, a 481; E = accenno di banda a 437.

Glicolato uranoso. — A = 671, 662, 649; B manca; C = 548; D, due vertici, verso 499 e 484; E = 437, circa.

Ossalato uranoso. — A = 680, assai sottile, e 665; B = 601, mal definita; C = 562; D, due vertici a 507 e 496; E = 439, circa.

Uranotetraossalato potassico di Kohlschüller ⁽¹⁾. — Questo sale si distingue, oltre che per la sua colorazione intensissima, per la nettezza delle sue bande, che si espandono poco anche per una grande variazione nello spessore dello strato attraversato, onde si dovette farne più fotografie, a di-

(1) Ber., 34, 1901 (3630).

luizione sempre crescente, per poter avere una completa idea del suo spettro di assorbimento. Dalla fotografia della soluzione più concentrata, più che la posizione delle bande si poté dedurre la posizione dei massimi di trasparenza, che, entro i limiti dello spettro fotografabile col nostro dispositivo, sarebbero verso: 723; 716; 585; 531; 456; 417 (dove è notevole la trasparenza nell'estremo violetto), mentre dalle altre soluzioni si deducono le bande: A = 679, sottile, e 663; B manca; C = 560; D, due vertici, uno più netto a 503, e uno, assai indeciso, fra 484 e 473; E = 437, circa.

Uranomalonato potassico. — A = 672, media larghezza, 684, sottilissima, 627, abbastanza larga; B = 587, qui abbastanza distinta, a differenza del più dei casi; C = 545; a partire da questa zona l'assorbimento generale si fa sempre più completo, sicchè a fatica si intravedono le bande D (verso 500) ed E (verso 437).

Chimica. — *Sulla trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone nel deidrobenzalifenilidrazone e nel benzilosazone.* Nota di R. CIUSA e B. TOSCHI, presentata dal Socio E. CIAMICIAN.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota VIII di L. MASCARELLI e G. BRUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente.* Nota IX di L. MASCARELLI e M. NEGRI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica-fisica. — *Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche.* Nota di M. PADOA e TERESA MINGANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Su alcuni palladonitriti di metalli bivalenti fissati per mezzo di basi organiche.* Nota di G. SCAGLIARINI e G. B. ROSSI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.