

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

E bisogna pensare che molte cause ostacolano il raffreddamento e quindi agiscono come se la temperatura del cielo fosse notevolmente più alta. Difatti lo specchio ha un potere riflettente piccolo, non copre tutto il cielo, ed alla sua volta emette; l'aria che lambisce il vetrino cede calore per convezione.

Dall'applicazione della formula (4) risulta quindi un tempo molto più piccolo di quello che occorre effettivamente per la condensazione del vapor d'acqua sul vetrino.

Difatti nelle seguenti condizioni:

$$\begin{aligned} u_0 &= 275^\circ & \theta &= 83^\circ & u &= 273^\circ \\ l &= 0,02 \text{ cm.} & q &= 2,5 & c &= 0,2 \end{aligned}$$

il calcolo dà come tempo limite per l'inizio della formazione della brina ($u = 0$) circa tre secondi: ma coll'esperienza non sono riuscito a osservare uno strato apprezzabile di brina prima di un paio di minuti (*).

L'esperienza è quindi semplicemente qualitativa.

Chimica fisica. — *Spettri di assorbimento a bassissime temperature.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Intorno all'influenza della temperatura sugli spettri di assorbimento delle soluzioni si è fatto molto lavoro (e cito, fra i recenti, gli studi di H. C. Jones); ma quasi tutte le osservazioni si riferiscono a innalzamenti di temperatura al disopra dell'ordinaria.

Sull'influenza delle basse temperature si è fatto assai meno. Degni di nota sono gli interessantissimi studi di H. e J. Becquerel e Kamerlingh Onnes, sugli spettri di fosforescenza dei sali di uranile sino alla temperatura dell'idrogeno bollente, dai quali è risultato che a temperature assai basse le bande divengono più strette e meglio definite. Qualcosa di simile può supporre che debba avvenire per le bande di assorbimento, poichè fra queste e le bande di fosforescenza esiste una stretta relazione che è stata posta in chiaro dagli studi dei Becquerel.

Io ho iniziato una serie di ricerche in proposito; e in questa Nota preliminare rendo noti i primi risultati ottenuti, che mi incoraggiano a seguirne per questa via.

Per poter riconoscere sin da principio la massima influenza delle basse temperature sugli spettri, è bene di operare colla temperatura più bassa

(*) È bene notare però che occorre circa un minuto e mezzo perchè si depositi uno strato dello spessore di un centesimo di millimetro di brina, quando il calore raggiunto alla temperatura $u = 273^\circ$ contro il cielo a temperatura $\theta = 83^\circ$ si compensa con quello di liquefazione e solidificazione.

possibile: e come tale si offre subito quella di ebollizione dell'aria liquida, che oggi è così facile a produrre.

Veramente, non è facile di trovare liquidi che possano usarsi come solventi a -180° ; ma io ho pensato che si poteva forse congelare in un blocco trasparente una soluzione fondente a una temperatura più alta. Come solvente dovrebbe prestarsi bene l'alcool etilico, che per intenso raffreddamento si addensa sino a divenire un vetro solido. La cristallizzazione della sostanza disciolta viene per tal modo a esser fortemente ostacolata dalla viscosità sempre crescente; e questa azione è favorita dalla velocità del raffreddamento, per immersione diretta della provetta nell'aria liquida.

La esperienza ha confermato le mie previsioni. Ho fatto poi anche qualche tentativo su miscugli di alcool etilico e glicerina, ove la viscosità è rilevante anche a temp. ordinaria, o di alcool metilico ed etilico, ove il punto di solidificazione viene ad esser fortemente depresso; ma questi mi hanno dato cattivi risultati, perchè il miscuglio con glicerina nell'aria liquida si rapprende in un vetro, ma questo si serepola subito: il miscuglio con alcool metilico si trasforma subito in una massa bianca, evidentemente per cristallizzazione dell'alcool metilico.

Può però darsi che questi miscugli, o altri con altri alcoli, etere etilico, ecc., diano buoni risultati a temperature un pò meno basse, e cioè al disopra del loro punto eutettico; e mi riservo di fare esperienze in proposito per indagare a questo modo anche la influenza del solvente a temperatura bassa.

Pel momento mi sono limitato all'uso dell'alcool etilico (l'assoluto del commercio), e ho usato come sostanze disciolte alcuni sali di uranio, e qualche colore organico.

Sulla tecnica delle misure non ho molto da dire, perchè fatta con mezzi di ripiego che andranno perfezionati. Avevo dapprima tentato di usare per le soluzioni recipienti cilindrici di metallo, alla cui estremità erano masticiati due dischi di vetro a faccie piane e parallele, che appariscono assai convenienti dal punto di vista ottico; ma ne ho sospeso l'uso, perchè non ho ancora trovato un mastice che resistesse all'alcool, pur mantenendosi sufficientemente elastico a così bassa temperatura. Sono però già in costruzione simili apparecchi in vetro di quarzo, dal cui uso mi attendo buoni risultati. Ho perciò adottato semplici provette di vetro, del diametro di circa 25 mm., a cui è saldato un tubo più stretto pel riempimento. Queste vengono immerse verticalmente dentro il vaso Dewar, che è fasciato esteriormente da carta nera, ove son praticati due fori rotondi pel passaggio della luce. Le molte superfici rifrangenti, colle loro aberrazioni, costituiscono una piccola difficoltà per illuminare convenientemente la fenditura dello spettrografo, tanto più che occorre lavorare con una certa rapidità; ma, con un pò di pazienza, tal difficoltà si può superare.

La rapidità è resa necessaria dal fatto che, dopo un pò di tempo che è nell'aria liquida, anche l'alcool puro, dopo solidificatosi, si riempie di screpolature che lo rendono opaco. Per questa ragione io usavo di immergere bruscamente la provetta nell'aria liquida (sebbene di vetro, reggono assai bene al trattamento), e cominciare la fotografia non appena cessa lo svolgimento violento di gas, e l'aria liquida è ritornata in calma. Poichè l'alcool è un cattivo conduttore, è probabile che a questo punto la temperatura non si sia ancora pareggiata nell'interno della provetta; e se ne ha anzi una prova diretta, nel fatto che, dopo estratto dal bagno, l'alcool non si mostra sempre indurito allo stesso modo: può anzi darsi che la screpolatura abbia luogo quando, a raffreddamento completo, tutto l'alcool ha perduto lo stato pastoso ed è divenuto un vetro fragile.

Per questa ragione non è detto che gli spettri da me osservati si riferiscano proprio a -180° , ma, verosimilmente, a temperature un pò superiori. Quando potrò adoperare, come già hanno fatto altri, bagni di pentano raffreddati con aria liquida alla temperatura voluta, spero di ottenerne migliore definizione sotto questo riguardo.

Tutte le soluzioni da me esaminate in queste condizioni si trasformano in vetro omogeneo e trasparente, senza alcun accenno a separazione della sostanza disciolta. È un fenomeno che mi contento di constatare, senza volerne dare una spiegazione categorica; verosimilmente si tratta di uno stato metastabile; ma non si può escludere che, avendo io usato soluzioni abbastanza diluite (non oltre l'1 %), il limite di solubilità non fosse ancora raggiunto, almeno per alcune. Anche qui, esperienze a temperatura meno bassa potranno portare luce.

Come sorgente luminosa ho adoperato sempre una lampada Nernst; come apparecchio, uno spettrografo di Hilger già usato in precedenti ricerche (Rend. Acc. Lincei, XXII, sem. 2°, 1913, pagg. 445-451); come lastre, sia le *special plates* di Wratten e Wainwright, sia le *extrarapides* di Lumière (per alcuni sali uranilici). La posizione delle bande fu determinata, al solito, dal confronto con lo spettro dell'elio.

Ecco ora la preparazione delle varie soluzioni, e i loro spettri.

Solfato uranilico. Una soluzione all'1 % circa di questo sale, ottenuto per azione dell'anidride solforosa a caldo sul perossido di uranio sospeso nell'acqua ⁽¹⁾, alla quale si aggiunse l'1 % di acido solforico puro. Il sol-

⁽¹⁾ È un metodo di preparazione che adopero fino dai miei primi studi sul perossido di uranio, e che è stato adottato anche da altri. Questo composto si presta bene alla depurazione dell'uranio, e per azione del SO_2 se ne ha quantitativamente il solfato senza eccesso di acido libero, soprattutto se, a dissoluzione compiuta, si scaccia l' SO_2 mediante una corrente di aria. L'attacco del perossido è dapprima un pò stentato; ma dopo che se ne è disciolto un poco, l'azione si accelera assai, evidentemente perchè il solfato scioglie in piccola quantità il perossido formando qualcuno di quei composti misti di

fato uranilico, ottenuto evaporando a b. m. la sua soluzione (secondo i dati della letteratura, si forma così l'idrato $UO_2 \cdot SO_4 \cdot H_2O$), è solo assai lentamente, ma completamente, solubile nell'alcool; mentre se si concentra solo a siroppo la sua soluzione, si ha dissoluzione immediata. Sembra, perciò, che il solfato non si scioglia nell'alcool allo stato anidro, ma come idrato, come fanno molti sali inorganici di fronte ai solventi organici (1); e il ritardo nella dissoluzione del monoidrato sarebbe appunto richiesto dall'assorbimento dell'acqua a spese dell'alcool non del tutto anidro. Altri sali uranilici si comportano allo stesso modo.

Lo spettro di questa soluzione a temperatura ordinaria ha i caratteri soliti dei sali uranilici; ma le bande ne sono sfumate e maldefinite. Se ne ha una prima fra 509 e 491 circa (ove è molto sfumata) (2) che corrisponde alla *a* secondo la denominazione di Jones (*Absorption spectra of solutions*, Washington, 1910), che seguiremo in questo lavoro; una seconda, a orli assai sfumati, fra 478 e 473, che sarebbe la *b*; e una terza, *c*, tra 458 e 454. A 445 comincia un'altra banda che si confonde nell'assorbimento generale.

Nello spettro a bassa temperatura ho osservato due bande a orli netti, una fra 635 e 626, e una fra 582 e 576. Per la loro posizione non ho riscontro nei sali uranilici, e non è quindi escluso che sian dovute a un pò di sale uranoso formatosi durante la dissoluzione a caldo. Deve in ogni caso trattarsi di piccole quantità, perchè, avendo esposto questa stessa soluzione al sole in tubo chiuso alla lampada per operarne la riduzione, si ebbe formazione di precipitato fioccoso, verde chiaro, con completo scoloramento del liquido: il solfato uranoso, cioè, è quasi insolubile in alcool, sebbene forse la presenza di sale uranilico, come si osserva in casi analoghi, ne possa facilitare la dissoluzione. In ogni caso, è degno di nota che queste bande non compaiono a temperatura ordinaria. Nella parte più rifrangibile dello spettro parrebbe, dalla fotografia, che si avesse assorbimento completo; ma la cosa richiede ulteriori prove, potendo trattarsi solo di insufficiente esposizione, non essendo sempre agevole ottenere la illuminazione conveniente.

cui mi sono occupato altrevolte (Rend. Acc. Lincei, XVI, fasc. 2°, 1907, pagg. 578-582), e facilitandone così la riduzione. Dal solfato poi è facile di preparare gli altri sali per doppia decomposizione coi sali di bario.

(1) G. Bruni ne ha dato la diretta dimostrazione con misure crioscopiche (Gazz. chim., 35, 1, 1905, pagg. 448-460).

(2) Qui, dove per necessità di cose si opera a spessore costante, non posso, come nei lavori precedenti, ove si lavorava a spessore variabile, indicare i centri delle bande, ma devo limitarmi a indicarne la posizione dei bordi nelle condizioni da me sperimentate. Ciò è sufficiente, trattandosi soprattutto di far rilevare le differenze fra la temperatura ordinaria e quella dell'aria liquida.

Cloruro uranilico. Soluzione all'1 % del prodotto Kahlbaum, col 5 % di acido cloridrico fumante. A temperatura ordinaria si osservano le bande: a_1 , sfumata, fra 537 e 510; a , debole, fra 504 e 491; b , fra 479 e 472; c , fra 462 e 454. A 444 comincia una banda che si fonde nell'assorbimento generale. A temperatura bassa si osservano due bande strette, che non compaiono a temperatura ordinaria, una fra 635 e 626, e una fra 581 e 576: nel resto dello spettro comincia presto l'assorbimento generale, che potrebbe anche essere dovuto a esposizione insufficiente. Qui pure è da ripetere la osservazione, fatta sopra, circa la possibile esistenza di sale uranoso, e la necessità di nuove determinazioni.

Questa stessa soluzione, esposta al sole in tubo chiuso, e filtrata per separarla da un pò di precipitato formatosi, diede una soluzione di *cloruro uranoso*, il cui spettro a temperatura ordinaria presentò le seguenti bande: fra 681 e 669; debole e sfumata, col centro a 650; fra 634 e 617, debole, e sfumata verso il violetto. Due ultime si intravedono verso 474 e 458.

Il raffreddamento con aria liquida fa variare alquanto la posizione e il numero delle bande, le quali acquistano sopra tutto una grande nettezza. Si osserva così: una banda, assai netta, fra 684 e 671; una netta ed estesa fra 666 e 628; poi fra 579 e 576, fra 560 e 547, fra 502 e 475, sfumata verso il violetto. A 431 lo spettro cessa bruscamente, forse per l'inizio di una nuova banda.

Bromuro uranilico. Soluzione circa all'1 % di questo sale, la cui soluzione si era ottenuta da solfato uranilico e bromuro di bario, e tirata a secco in corrente di CO_2 (il bromuro, come il cloruro, è facilmente solubile in alcool anche a secco). A temperatura ordinaria, in varie fotografie, non ho ottenuto che uno spettro continuo, con tutt'al più indizi di disuguale trasparenza. L'esperienza mi ha mostrato che da simili risultati si può solo concludere per una grande debolezza delle bande di assorbimento, senza tuttavia poterne escludere la esistenza. Invece nell'aria liquida compaiono due bande sfumate, cioè fra 481 e 475, e fra 465 e 455.

Ioduro di uranile. La preparazione di questo sale ha dato per ora risultati meno soddisfacenti. Per doppia decomposizione fra solfato uranilico e ioduro di bario, un pò acido per HJ libero, poi tirando a secco in corrente di CO_2 , si ebbe soprattutto un residuo insolubile in alcool, verde nero, (forse UO_2 o U_3O_8), e la dissoluzione alcoolica era fortemente colorata in bruno per iodio. Per assorbirlo si sbattè con Hg in tubo chiuso alla lampada, arrestando l'assorbimento, che ha luogo solo a caldo e per forte agitazione, quando la soluzione era solo debolmente bruna. Concentrando invece la soluzione acquosa di ioduro solo a piccolo volume, non si ebbe liberazione di iodio: e quel poco, che tornò a formarsi durante la successiva diluizione con alcool e filtrazione, fu assai più facile a eliminare con Hg; ma il liquido, il cui titolo alcoolico poteva essere fra il 95 e il 90 %, divenne

opalescente, e infine opaco per immersione nell'aria liquida. Riprendendo la temperatura ambiente, ritornò gradualmente limpido. Pel momento non si è avuto tempo di fare ulteriori preparazioni, e si è esaminata la prima soluzione, che a temperatura ordinaria ha dato due bande, una abbastanza netta fra 564 e 562,5, e una fra 557 e 549, ove l'orlo è sfumato. Data la colorazione bruna, che accenna a presenza di iodio, non parrebbe che si potessero attribuire a sale uranoso. A bassa temperatura, nella mia fotografia si osserva solo una banda, debole ma abbastanza netta, fra 471 e 467. Le esperienze saranno ripetute.

Come già si è reso noto (Rend. Acc. Lincei, XXII, sem. 2°, 1913, pag. 448), i sali uranilici dei tre acidi paraossibenzoici si distinguono per i loro caratteri otticamente anormali. Poichè sono anche solubili in alcool, se ne presentava tanto più interessante lo studio.

Meglio solubile è il salicilato uranilico (da cloruro uranilico e salicilato di potassio in quantità equivalenti, tirando poi a secco e riprendendo con alcool). Si ha un bel liquido rosso, che deve essere fortemente diluito perchè lasci impressionare la lastra, e che mi ha dato uno spettro continuo. Lo stesso osservammo nel lavoro sopracitato, ove, tra varie fotografie, solo una ci diede accenni di bande. Ed è appunto su questi risultati che si basa la osservazione della pagina precedente. Raffreddando con aria liquida, il rosso passa al solito giallo dei sali uranici, già a temperatura assai superiore a quella di addensamento dell'alcool, e si ottiene uno spettro con tre bande abbastanza nette, e cioè fra 480 e 477, fra 463 e 462, fra 447 e 443. Come si vede, la influenza della temperatura sulle proprietà ottiche risulta qui in modo particolarmente chiaro.

Allo stesso modo fu preparato il paraossibenzoato uranilico, che è assai meno solubile del salicilato. La sua soluzione è gialla anche a temp. ordinaria, e presenta le due bande: fra 466 e 461, un pò sfumata, e fra 451 e 444; a 433 lo spettro termina bruscamente, forse per la presenza di un'altra banda, che però non è identificabile. Alla temperatura dell'aria liquida si osservano le bande: fra 478 e 477; fra 465 e 458 (queste due abbastanza nette); fra 448 e 441, più sfumata. Lo spettro termina bruscamente a 431. Anche qui, come si vede, l'abbassamento di temperatura ha fatto comparire una nuova banda: esso ha reso poi assai meglio definite le preesistenti.

Infine, per riconoscere se questa variazione delle bande di assorbimento è un fenomeno generale di tutte le sostanze colorate, ho esaminato in soluzione alcoolica diluitissima (come è necessario per avere sufficiente trasparenza) i tre coloranti del catrame: eosina A (Badische Sodafabrik), verde brillante cristallizzato (Meister Lucius), bleu di metilene. L'eosina a temperatura ordinaria, mostra una larga banda fra 550 e 470, mentre nell'aria liquida i limiti erano 547 e 474. Pel verde brillante si ebbe: banda fra 666 e 559

a temp. ordinaria; fra 674 e 563 nell'aria liquida. Pel bleu di metilene, a temp. ordinaria, banda fra 691 e 566, con zona di assorbimento debole e indefinita fra 513 e 492. Nell'aria liquida, la zona di assorbimento restò ugualmente maldefinita, e la banda era fra 686 e 563. A occhio nudo il colore o la fluorescenza delle soluzioni non variarono sensibilmente pel raffreddamento.

Si tratta, in complesso, di variazioni ben piccole: e l'influenza delle basse temperature pare perciò essenzialmente limitata a quei corpi, come i sali di uranio, ove l'assorbimento selettivo è proprietà di uno degli elementi.

Intendo esaminare sotto questo punto di vista anche i sali di qualche terra rara.

Con questa Nota preliminare ho inteso soprattutto di prendere data per potere compiere gli studi su questo argomento, che richiedono una tecnica speciale, la quale deve essere pazientemente elaborata.

Chimica. — *Sugli ossialogenuri di piombo* (1). Nota di G. SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Sono noti parecchi ossicloruri, ossibromuri ed ossioduri di piombo, ma non si ha nessun dato certo concludente per la esistenza di ossifluoruri.

Berzelius (2) ne suppose la formazione per trattamento di una sospensione acquosa di fluoruro con ammoniaca, ma non potè isolare nessun composto definito; esistono pure esperienze di Fremy (3); questi facendo agire vapor d'acqua sul fluoruro ad alta temperatura credette di giungere alla formazione di un ossifluoruro.

Dei molti ossicloruri di cui venne data come certa l'esistenza a bassa temperatura, Ruer (4) per fusione dei componenti ne constatò la formazione solamente di due della composizione $PbCl_2 \cdot PbO$ e $PbCl_2 \cdot 2PbO$, i quali si trovano anche in natura, e sono noti rispettivamente come la matlockite e la mendipite. Oltre a questi due composti dal Ruer venne constatata l'esistenza di un nuovo composto corrispondente alla formula $PbCl_2 \cdot 4PbO$.

Era quindi non privo di interesse studiare ad alta temperatura il comportamento degli altri alogenuri di piombo coll'ossido, e specialmente quello del fluoruro dato lo speciale comportamento dei fluoruri. Infatti è ben noto come mentre tra cloruri, bromuri, ioduri di metalli mono e bivalenti, la for-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Moissan, *Traité de Chimie gen.*, IV, pag. 997.

(3) Gmelin, *Handb.*, I, 2, pag. 27.

(4) Zeit. f. an. Chem., 49, 365 (1906).