

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

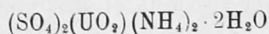
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

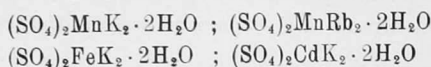
Chimica. — *Sul supposto isomorfismo dei composti di uranile con quelli dei metalli isomorfogeni del gruppo del magnesio* ⁽¹⁾.
Nota del dott. GUIDO CAROBBI, presentata dal Socio F. ZAMBONINI ⁽²⁾.

Nella letteratura appare abbastanza diffusa la convinzione, che l'uranile possieda una notevole analogia chimica con i metalli bivalenti del gruppo del magnesio, tanto da far pensare ad un possibile isomorfismo fra i composti corrispondenti dell'uranile e del magnesio, dello zinco, del ferro ferroso ecc.

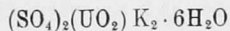
Così, per esempio, Groth nella sua *Chemische Krystallographie* (II, 483) ritiene probabile che l'uranilsolfato di ammonio diidrato



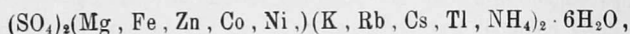
appartenga allo stesso gruppo dei composti triclinali



benchè, in base alle antiche misure di De La Provostaye ⁽³⁾, il sale di uranile risulti monoclinico, ma con somiglianze cristallografiche indiscutibili (ritiene sempre Groth) con la serie precedente. Lo stesso Groth ⁽⁴⁾ pensa alla possibilità di esistenza di composti

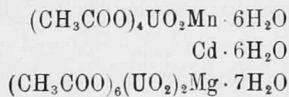


isomorfi con quelli della famosa serie



monoclina.

Tutte queste supposizioni ed altre analoghe non sono state mai sottoposte ad un controllo sperimentale, tanto più necessario, se si pensa che vari composti ben definiti parlano contro l'isomorfismo dell'uranile con i metalli del gruppo del magnesio. Mi limiterò a ricordare gli acetati doppi seguenti:



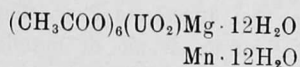
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Napoli, diretto dal prof. F. Zambonini.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 2 marzo 1924.

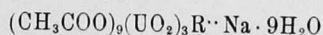
⁽³⁾ *Ann. Chim. phys.*, 1842 (3), V, 51.

⁽⁴⁾ *Loc. cit.*, pag. 421.

ed i corrispondenti nei quali Mg è sostituito da Fe, Ni, Co, Zn;



e gli acetati tripli di formula generale



dove R· indica un metallo del gruppo del magnesio.

In tutti questi acetati, non si ha il minimo accenno ad una sostituzione isomorfa dell'uranile al Mg, Fe, Zn, ecc.: al contrario, si hanno rapporti stechiometrici semplici e costanti in ogni serie di composti, fra UO_2 da un lato e Mg, Zn, Cd, Mn, ecc. dall'altro.

Anche fra i minerali, del resto, si hanno esempi di composti nei quali l'uranile e qualche metallo del gruppo del magnesio si trovano contenuti secondo rapporti costanti.

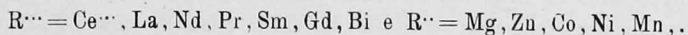
Valgano come esempio la torbernite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e l'arseniato corrispondente (zeunerite).

L'esistenza di questi sali doppi a composizione costante, non esclude, però, la possibilità di sostituzioni isomorfe dell'uranile al magnesio, allo zinco ecc. Appariva, perciò, necessario eseguire delle ricerche sperimentali, atte a definire la questione.

Iniziai queste ricerche cercando di ottenere un nitrato doppio di uranile e lantanio analogo a quelli della serie:



dove



La serie è nota da lungo tempo; i primi termini furono preparati da M. Holzmann⁽¹⁾, A. Damour e Sainte Claire Deville⁽²⁾, R. Bunsen⁽³⁾, Th. Lange⁽⁴⁾, H. Ziesche⁽⁵⁾, e di recente è stata studiata con gran cura da G. Jantsch⁽⁶⁾.

Disciolsi in acqua a freddo gr. 4,33 di $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e gr. 6,49 di $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e posi il liquido a svaporare su acido solforico conc. a pressione ridotta. Dopo alcuni giorni si separarono dei cristalli gialli aghi-formi o prismatici di $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, completamente esenti di lantanio. Aggiunsi altri due grammi di nitrato di lantanio, ridisciolsi il tutto e concentrai di nuovo su acido solforico concentrato. Si separò anche in queste condizioni il solo nitrato di uranile nettamente cristallizzato e ben ricono-

(1) Journ. prak. Chem., 75 (1858), 352; Jahresbericht, (1861), 187.

(2) J., (1858), 135.

(3) Lieb. Ann., 105 (1858), 40; Journ. prak. Chem., 73 (1858), 200.

(4) Journ. prak. Chem., 82 (1861), 129.

(5) Journ. prak. Chem., 107 (1869), 65.

(6) Z. anorg. chem., 76 (1912), 303.

scibile per la forma dei suoi cristalli, ristudiati di recente estesamente dal prof. Quercigh⁽¹⁾. Restava, così, dimostrata l'inesistenza, almeno delle nostre condizioni sperimentali, del nitrato doppio di uranile e lantanio corrispondente a quelli che il lantanio stesso forma con i metalli della serie magnesiaca.

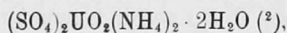
Nell'ipotesi, però, che il composto in questione potesse stabilizzarsi nei cristalli misti derivanti da una solubilità almeno parziale allo stato solido fra il nitrato di uranile e lantanio e i nitrati della serie sopra ricordata, aggiunti alla soluzione dei nitrati di uranile e lantanio alcuni cristalli del sale $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ preparati a parte. Concentrando sempre su acido solforico a pressione ridotta si ottenne un primo deposito costituito esclusivamente da $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in cristalli gialli aghiformi o prismatici e da piccole e sottili tavolette perfettamente incolore del tipo del nitrato doppio di lantanio e magnesio (trigonale scalenoedrico), senza traccia di UO_2 . I cristalli presentavano le forme $\{0001\}$, due romboedri $\{10\bar{1}1\}$ e $\{01\bar{1}1\}$ di Groth, con faccettine esilissime del prisma $\{11\bar{2}0\}$. Come differenza di *habitus* rispetto ai cristalli ottenuti senza la presenza del nitrato di uranile si può dire che questi erano più tabulari secondo la base, tanto da ridursi sovente a laminette molto esili.

Sempre seguendo le stesse direttive teoriche, posi a cristallizzare nelle condizioni sopradette due soluzioni contenenti rispettivamente gr. 0,5 di $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e gr. 0,3 di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; gr. 0,5 di $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e gr. 0,4 di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

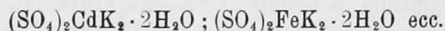
Dopo circa un mese, da ambedue i liquidi si separò una massa cristallina nettamente eterogenea costituita dai soliti cristalli rombici gialli di nitrato di uranile esaidrato e da minutissimi cristalli del tipo del nitrato di magnesio esaidrato perfettamente incolori nel primo caso, da cristallini di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anch'essi perfettamente esenti di UO_2 nel secondo caso.

Allo scopo di maggiormente convalidare le vedute teoriche esposte nella prima parte di questa breve Nota, estesi le mie ricerche ad altri tentativi di preparazione di sali contenenti l'aggruppamento bivalente UO_2 quale possibile sostituyente isomorfo di metalli del gruppo isomorfo del magnesio.

Come è noto, è stato già descritto da lungo tempo un composto



corrispondente perfettamente, come formula, ai sali



Però, mentre questi sono triclini, il composto di uranile, in base ad antiche misure di De La Provostaye⁽³⁾ sarebbe monoclini. Poteva evidente-

(1) Rivista di mineralogia e cristallografia italiana, 44 (1915).

(2) Groth, *Chemische Krystallographie*, 2, 483.

(3) Ann. chim. phys., [3], 5 51 (1842).

mente trattarsi di un caso di isodimorfismo. Per verificare una tale ipotesi posi a svaporare a pressione ridotta su acido solforico una soluzione contenente gr. 1,20 di $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4 .

Si ottennero i cristalli del solfato doppio di manganese e potassio, che all'analisi si rivelarono completamente esenti di UO_2 anche soltanto in tracce misti a quelli del sale doppio di uranile e potassio.

Era possibile, inoltre, che l'uranile potesse sostituire, almeno parzialmente, il magnesio ecc. nella nota serie monoclina $\text{R} \cdot \text{R}' (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dove $\text{R} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ e $\text{R}' = \text{Hg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{CO}, \text{Ni}$.

Sciolsi in acqua a freddo:

gr. 1,44 di $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4 , e, poi, gr. 1,39 di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gr. 1,16 di K_2SO_4 e gr. 0,61 di UO_2SO_4 e concentrammo le soluzioni su acido solforico a pressione ridotta.

Non ottenni cristalli misti in alcun caso.

Dalla prima soluzione si ebbero tre successivi depositi.

Il primo era quasi esclusivamente costituito da bellissimi cristallini monoclini del noto sale $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e da qualche raro cristallino del sale di uranile.

Il secondo ed il terzo deposito erano costituiti, quasi del tutto, dal sale di uranile.

Sui cristalli di $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da me ottenuti si può dire che erano molto tabulari secondo la base. Essi presentavano le faccie $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{2}01\}$ molto piccole, esilissime $\{111\}$, $\{120\}$, $\{011\}$. È interessante il fatto che la presenza del solfato di uranile non influisce sull'*habitus* dei cristalli, i quali, come risulta dalle ricerche di Tutton⁽¹⁾, hanno, appunto, questo abito, e spesso presentano il prisma $\{120\}$, raro negli altri solfati della serie e frequente in quelli contenenti zinco.

Dalla seconda soluzione si ebbe un primo deposito di solfato doppio esaidrato di Fe e K , costituito da grossi cristalli lievemente verdolini che spremuti alla pompa ed asciugati fra carta, si rivelarono completamente esenti di uranile. I cristalli erano schiacciati secondo la base, che misurava in alcuni casi 5 mm. nella direzione dell'asse b . In essi era fortemente esteso il pinacoide $\{20\bar{1}\}$. Presentavano le combinazioni $\{001\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ piccolo, $\{20\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$ e $\{011\}$.

Nel secondo deposito era presente la maggior parte dell'uranile oltre a qualche altro cristallo del sale doppio ora descritto che formava quasi del tutto il primo deposito.

Concludendo: almeno nelle condizioni sperimentali in cui ho operato io, è da escludersi qualsiasi sostituzione isomorfa, anche parziale, dell'aggruppamento bivalente UO_2 ai metalli bivalenti del gruppo isomorfogeno del magnesio.

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc., T. 63, 344 (1893); Z. für Krystall., 21, 494 (1893).