

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

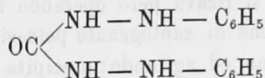
Chimica. — *Dosaggio volumetrico del rame per mezzo dello xantogenato potassico* (1). Nota di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio L. PATERNÒ.

La determinazione volumetrica del rame non si è potuta finora eseguire direttamente per mezzo di una soluzione titolata di xantogenato a causa della mancanza di un indicatore.

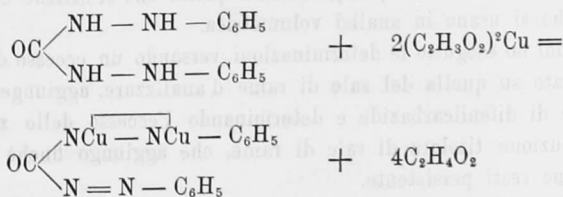
Grete (2) sulla soluzione del sale di rame d'analizzare, versa tanta soluzione di xantogenato finchè, usando il processo alla tocca, non ottiene più precipitato con il ferrocianuro potassico.

Rupp e Krauss (3) precipitano la soluzione del sale di rame con una quantità nota di xantogenato potassico, e determinano quindi l'eccesso di quest'ultimo con una soluzione titolata di iodio.

Io sono riuscito a dosare direttamente il rame nei suoi sali mediante una soluzione decinormale di xantogenato potassico, impiegando come indicatore la difenilcarbazide simmetrica:



reattivo la cui grande sensibilità rispetto ai sali di rame è stata messa in evidenza da Cazeneuve (4) fin dal 1900. Egli dimostrò allora infatti che, quando la difenilcarbazide viene a contatto dei sali di questo metallo, avviene la reazione:



si forma cioè sempre difenilcarbazono ramoso, il quale ha la proprietà di colorare la soluzione così intensamente in violetto da permettere di rintrac-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

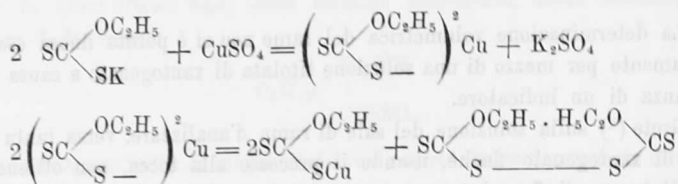
(2) Liebig's Anna'len d. Chemie, 190, 211.

(3) Berichte, 19, 1902, pag. 4157.

(4) Bull. Soc. Chim. 23, 1900, pag. 592 e 701.

ciare il rame perfino alla diluizione di $\frac{1}{100000}$, che non dà alcun fenomeno col ferrocianuro potassico.

Era noto poi che le soluzioni dei sali alcalini dell'acido xantogenico con quelle dei sali di rame al massimo danno un precipitato bruno nero, il quale istantaneamente diventa giallo fioccoso, perchè avviene la trasformazione in sale al minimo:



Ora io ho osservato che se ad una soluzione d'un sale di rame, previamente trattata con soda fino a debole acidità e con un poco di difenilcarbazide, si aggiunge quella di xantogenato potassico, mentre si forma il precipitato giallo di xantogenato ramoso, la colorazione violetta intensa del carbazone rimane finchè non si sia aggiunta la quantità teorica del reattivo e sparisce subito appena se n'è aggiunto un piccolo eccesso.

Migliore indicazione si ricava però operando in senso opposto; aggiungendo cioè ad una soluzione di xantogenato potassico, contenente della difenilcarbazide, quella di rame, ed agitando: precipita dapprima tutto lo xantogenato in giallo fioccoso, e quando si versa un piccolissimo eccesso di sale di rame, resta persistente non già la nota colorazione violetta intensa del composto ramoso del carbazone, ma un'altra ugualmente visibile rosso mattone, complementare del violetto e del giallo aranciato.

Questa colorazione sparisce subito, mettendo un piccolo eccesso di sale di rame, con una sensibilità paragonabile a quella che si ottiene coi migliori indicatori che si usano in analisi volumetrica.

Io quindi ho eseguito le determinazioni versando un eccesso di soluzione di xantogenato su quella del sale di rame d'analizzare, aggiungendo quindi la soluzione di difenilcarbazide e determinando l'eccesso dello xantogenato con una soluzione titolata di sale di rame, che aggiungo finchè il colorito rosso mattone resti persistente.

A reazione finita si ha così un precipitato giallo ed il liquido colorato in rosso mattone.

Alla luce artificiale il saggio riesce anche più netto, perchè allora la tinta gialla s'indebolisce e risulta più evidente l'altra.

È da osservare finalmente che la colorazione rosso mattone finale si conserva quasi inalterata per quindici o venti minuti secondi; dopo questo tempo scompare di nuovo e perchè resti stabile è necessario aggiungere un

grande eccesso di soluzione di sale di rame, di cui non si deve tener conto nella lettura.

SOLUZIONI TITOLATE.

I. *Soluzione di rame.* — Feci uso di soluzione decinormale di solfato di rame cristallizzato puro; il liquido venne controllato con un'analisi ponderata.

II. *Soluzione di xantogenato potassico.* — Usai sia il prodotto che fornisce la fabbrica di Kahlbaum, sia quello che ottenni versando una soluzione concentrata di potassa caustica in alcool assoluto in un eccesso di solfuro di carbonio; la massa poltigliosa formata si venne spremuta su carta da filtro ed asciugata in essiccatore nel vuoto.

Le soluzioni di xantogenato potassico appena preparate si presentano quasi del tutto limpide, di colore tendente al giallo e di reazione neutra. Dopo circa quattro ore però, se le soluzioni sono decinormali, incominciano ad intorbidarsi fortemente, ma dopo circa dodici ore ridiventano di nuova limpide e di colore giallo che va diventando sempre più intenso: il titolo resta alterato e con esso pure la reazione: la soluzione, difatti, diventa alquanto alcalina, ciò che si vede facilmente usando anche qualche goccia di una soluzione idroalcolica di difenilcarbazide simmetrica, che, fra le altre sue proprietà, ha pure quella di essere un buon indicatore in alcalimetria ed acidimetria (1).

A causa di questa alterazione che subisce il titolo del reattivo e che avviene anche più rapidamente con le soluzioni normali o seminormali, sarebbe necessario prepararsi caso per caso la soluzione titolata.

Ad evitare però tanta perdita di tempo e di materiale, nelle mie esperienze ho preferito di usare una soluzione empirica di xantogenato potassico preparata sul momento e di stabilirne subito dopo il titolo con la soluzione titolata di solfato di rame, usando sempre come indicatore la difenilcarbazide simmetrica.

III. *Preparazione dell'indicatore.* — Lo preparai facendo agire alla temperatura di non più di 150° a bagno d'olio una molecola d'urea con due molecole di fenilidrazina fino a che cessò lo sviluppo d'ammoniaca. La massa fredda fu ripresa con etere ed indi cristallizzata due o tre volte da alcool ed acqua. Ottenni così una polvere quasi del tutto bianca che fondeva tra 168°-169°.

Nelle mie esperienze ho fatto uso di una soluzione satura a freddo di difenilcarbazide simmetrica in alcool a 85°.

(1) In una prossima Memoria descriverò i prodotti di decomposizione delle soluzioni di xantogenato potassico alla temperatura ordinaria.

Per circa due o tre decigrammi di sale di rame d'analizzare impiegavo due centimetri cubi di essa soluzione idroalcolica. Un grande eccesso di difenilcarbazide non disturba, ma rende invece più chiara la variazione di colore.

A complemento di quanto ho sopra esposto, riporto dei risultati ottenuti in alcune determinazioni di rame e di xantogenato.

Dosaggi di xantogenato potassico.

| Esperienze eseguite | Xantogenato pesato | Solfato di rame N/10 | Xantogenato trovato |
|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| | gr. | cc. | gr. |
| 1 ^a | 0,2602 | 16,22 | 0,2601 |
| 2 ^a | 0,2226 | 13,88 | 0,2226 |
| 3 ^a | 0,3036 | 18,92 | 0,3033 |
| 4 ^a | 0,2398 | 14,95 | 0,2396 |
| 5 ^a | 0,2288 | 14,28 | 0,2289 |

Dosaggi di solfato di rame.

I. cc. 25 di soluzione empirica di xantogenato potassico, preparata al momento, richiesero cc. 24,50 di soluzione N/10 di solfato di rame uguale a gr. 0,3057 di questo sale.

| Esperienze eseguite | Solfato di rame pesato | Volume di xantogenato in eccesso | Solfato di rame N/10 per l'eccesso | Volume di xantogenato corretto | Solfato di rame trovato |
|---------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | gr. | cc. | cc. | cc. | gr. |
| 1 ^a | 0,2922 | 24,00 | 0,10 | 23,90 | 0,2924 |
| 2 ^a | 0,2584 | 25,00 | 3,83 | 21,10 | 0,2581 |
| 3 ^a | 0,2023 | 23,50 | 6,85 | 16,52 | 0,2021 |

II. cc. 25 di una seconda soluzione empirica di xantogenato potassico, preparata al momento, richiesero cc. 27,42 di soluzione N/10 di solfato di rame, cioè a dire gr. 0,3424 di questo sale.

| Esperienze eseguite | Solfato di rame pesato | Volume di xantogenato in eccesso | Solfato di rame N/10 per l'eccesso | Volume di xantogenato corretto | Solfato di rame trovato |
|---------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| | gr. | cc. | cc. | cc. | gr. |
| 1 ^a | 0,2658 | 22,00 | 2,89 | 19,37 | 0,2652 |
| 2 ^a | 0,3125 | 25,00 | 2,40 | 22,81 | 0,3124 |
| 3 ^a | 0,2295 | 22,50 | 6,30 | 16,75 | 0,2294 |

In una prossima pubblicazione, estenderò il metodo al dosaggio di altri metalli.

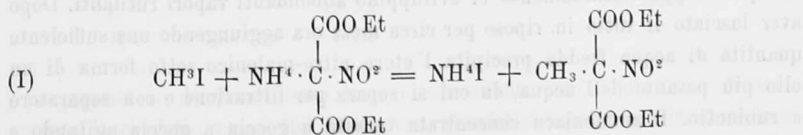
Chimica. — *Per la sintesi degli α-nitro-eteri.* Nota di C. ULIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La nitratura diretta dei composti della serie alifatica non avviene così facilmente come quella dei composti della serie aromatica. Può dirsi quasi che l'etere nitro-malonico costituisca un'eccezione, perchè si ottiene facilmente dall'etere malonico per azione dell'acido nitrico fumante con rendimento quasi teorico ed è un composto stabile, che dà sali cristallini più stabili dei corrispondenti sali dell'etere malonico.

Com'è noto l'etere malonico si presta a numerosi metodi di sintesi, perchè al posto degli idrogeni del suo metilene sostituiti da metalli alcalini possono entrare numerosi radicali (sintesi malonica degli acidi bibasici), mentre, avvenuta la sostituzione, uno dei due gruppi carbossietilici può staccarsi facilmente (sintesi malonica degli acidi monobasici).

In questo lavoro io ho voluto provare se l'etere nitro-malonico si presta ad analoghi metodi di sintesi, allo scopo di poter preparare facilmente i nitro-derivati della serie alifatica di cui ben pochi termini sono noti.

Facendo agire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitro-malonico, io ho ottenuto un olio di un odore gradevolissimo, l'etere nitro-iso-succinico secondo l'equazione:



Facendo agire su questo olio un equivalente di alcoolato sodico, ho ot-