

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. — *L'impiego di alcune anidridi e cloroanidridi in alcalimetria* (1). Nota di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Durante il corso di esercizi di analisi volumetrica, che ho eseguito, ho notato che per la fissazione del titolo dei liquidi, alcalini o acidi, si va incontro ad una perdita di tempo non trascurabile, principalmente a causa della difficoltà di purificazione delle sostanze a tal uopo usate.

Fra esse le più comunemente consigliate finora sono il carbonato sodico e l'acido ossalico.

Il carbonato sodico che proviene dalle fabbriche richiede non solo parecchie cristallizzazioni, ma un essiccamento prima all'aria e poi in una stufa a 150°, fino a costanza di peso. Nella titolazione poi lo sviluppo di anidride carbonica ora è tumultuoso, ora lento; e per la sensibilità dell'acido carbonico cogli indicatori più comuni, se non si usano le cure consigliate, può capitare facilmente di cadere in errore.

L'acido ossalico, che non presenta quest'ultimi inconvenienti, si suole preferire al carbonato alcalino; anch'esso però richiede diverse cristallizzazioni, e forse in numero maggiore, e non sempre si riesce ad ottenerlo esente del tutto di ossalato acido di potassio; senza dire che per averlo totalmente privo di acqua occorre un prolungato essiccamento all'aria.

Più a lungo durano i preparativi nelle determinazioni di controllo delle soluzioni titolate per mezzo delle altre sostanze che vengono indicate, quali il carbonato di calcio, l'ossido di calcio, il borace, l'ossalato di sodio, il quadriossalato di potassio, il bitartrato di potassio, il biiodato di potassio, il solfato di ammonio, il cloruro di ammonio. Così, per citarne qualcuno, il borace è necessario cristallizzarlo parecchie volte per ottenerlo puro, si richiede inoltre un essiccamento all'aria, rimuovendolo sempre fino a peso costante, per il che occorrono dei giorni (2).

Mi è sembrato pertanto che si rendesse quasi necessaria la ricerca di qualche sostanza, fra le tante inorganiche ed organiche, che, non lasciando nulla a desiderare sui risultati, si potesse ottenere pura in brevissimo periodo di tempo e non presentasse alcun inconveniente nella titolazione.

Io credo di avere soddisfatto a questo bisogno impiegando alcune anidridi e cloroanidridi inorganiche ed organiche. Il mio obbiettivo mi fece subito escludere da questo studio le anidridi inorganiche per la difficoltà sia

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(2) V. Suppl. Ann. all'Enciclopedia Chim. ital., pag. 111 (1902).

di averle allo stato puro, sia di maneggiarle, quantunque alcune di esse, come l'anidride iodica, la disolfurica e la fosforica, presentassero il vantaggio di un elevato peso molecolare, per cui si può ottenere una pesata relativamente esatta, anche con una bilancia non molto sensibile.

Fra le organiche preferii l'anidride acetica, perchè va in commercio a prezzo mite, si conserva bene senza difficoltà, ed al bisogno basta distillarla una o due volte per ottenerla del tutto pura, a punto di ebollizione costante.

Per le medesime ragioni studiai un maggior numero di cloroanidridi inorganiche ed organiche, cioè il cloruro di solforile, l'ossicloruro di fosforo ed il cloruro di acetile. Inoltre per le proprietà molto simili a quelle delle cloroanidridi volli sperimentare anche il tricoloruro di fosforo. Sono tutti corpi che reagiscono con l'acqua e con gli alcali facilmente a temperatura ordinaria, e danno delle reazioni di una grande nettezza.

Per tutti e cinque le mie previsioni vennero confermate dall'esperienza, avendo ottenuto dei risultati esatti ed in brevissimo tempo.

Parte sperimentale.

Anzitutto mi sono preparato una soluzione esattamente decinormale, per quanto mi sia stato possibile, di acido ossalico; indi una soluzione empirica d'idrato sodico all'alcool, e subito dopo, adottando il metodo che verrà a descrivere, incominciai le esperienze.

METODO GENERALE. — In un matraccino da cinquanta cc. a tappo smerigliato, mettevo venticinque cc. di una soluzione empirica qualunque di idrato alcalino che voleva titolare e ne stabilivo la tara; poscia mediante una pipetta comune, ben asciutta, facevo cadere su di essa un piccolo eccesso di anidride o cloroanidride, che sia, in modo tale che la soluzione diventasse leggermente acida. A ciò si riesce facilmente, facendo prima un saggio e tenendo conto del numero delle gocce che occorrono.

Aggiunta così la sostanza, dopo di avere agitato ben bene per un po' di tempo, ritornavo a pesare, e così venivo a sapere per differenza la quantità di prodotto impiegato.

Ho preferito questo metodo all'altro, che pure usai, della pesata diretta dell'anidride o cloroanidride in una pipetta Beckmann, per la ragione che queste sostanze, avide di acqua, restano così libere per minor tempo, si evita ogni rischio di fare intaccare la bilancia e non si spreca prodotto inutilmente.

Stabilito il peso della sostanza impiegata, aggiungevo mediante una buretta graduata, a gocce a gocce, altra quantità di soluzione alcalina, fino ad ottenere il noto cambiamento di colore, con cui venivo a sapere il numero complessivo dei cc. necessari a neutralizzare la quantità pesata dell'anidride o cloroanidride; ed in ultimo, con delle semplici proporzioni risalivo alla

quantità in peso di alcali ed ai cc. di acqua da aggiungere alla soluzione empirica per portarla al titolo desiderato.

Per tutti i casi, ed in breve tempo, sono riuscito a prepararmi una soluzione, decinormale nel mio caso, la quale, messa a confronto con quella decinormale di acido ossalico, mi dava risultati concordanti.

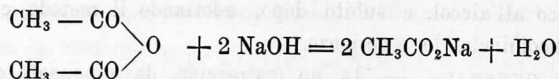
Come indicatore, in tutte l'esperienze, ho usato la fenoltaleina, che si comporta bene; a differenza della laccamuffa, la quale con l'acido acetico, fosforico, come in generale con tutti gli acidi deboli, dà un cambiamento di colore non molto pronto, nè molto facile a stabilire.

A complemento di quanto ho già esposto, riporto alcuni dei risultati ottenuti nelle esperienze, esponendo almeno per una delle sostanze anche il processo aritmetico di cui mi sono servito.

1°. — Anidride acetica.

Usai il prodotto fornitomi dalla fabbrica Kahlbaum, che distillai due volte, raccogliendo, alla pressione ordinaria, la frazione che passò tra 137-138°.

La reazione dell'anidride acetica con l'acqua non si compie immediatamente, ma occorre, spesse volte, un lieve riscaldamento; con gli alcali invece avviene subito secondo la nota equazione:



Essendo 102,06 il peso molecolare e fornendo con l'acqua due atomicità acide, l'equivalente è: 51,03.

Esperienza 1°. — Per neutralizzare gr. 0,2973 di anidride acetica, pesata nelle condizioni sudette, occorsero cc. 35,90 della soluzione empirica di soda, perciò:

$$\begin{array}{ccccccc} 51,03 & : & 40 & = & 0,2973 & : & x \\ \text{equiv. dell'anidride} & & \text{NaOH} & & \text{anidride acetica} & & \\ \text{acetica} & & & & \text{impiegata} & & \end{array}$$

$x = \text{gr. } 0,2330$ d'idrato sodico contenuto in cc. 35,90 di soluzione empirica consumata, e riportando a 1000:

$$35,90 : 0,2330 = 1000 : y$$

$y = \text{gr. } 6,4902.$

$$\text{NaOH } \text{‰} \text{ della soluzione empirica} = \text{gr. } 6,4902$$

$$\text{ " " necessaria per la soluzione } \frac{n}{10} = \text{ " } 4,0000$$

$$\text{ " " in eccesso} = \text{ " } 2,4902$$

$$4,00 : 1000 = 2,4902 : z$$

$z =$ cc. 622,55 di acqua da aggiungere ad un litro della soluzione empirica d'idrato sodico, per portarla al titolo di decinormale.

Eseguita a questo modo la correzione, confrontai la soluzione con la decinormale dell'acido ossalico ed ottenni che:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,98 cc. " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

Esperienza 2^a. — Impiegai per gr. 0,2640 di anidride acetica cc. 31,88 di soluzione empirica d'idrato sodico, per ottenere la neutralizzazione, ed eseguita la correzione nel modo sudetto:

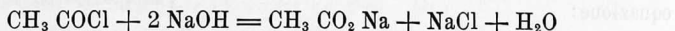
100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,96 cc. " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

2°. — Cloruro di acetile.

Lo preparai facendo agire il tricloruro di fosforo (parti sei) sull'acido acetico glaciale (parti nove), distillando il prodotto una prima volta su acetato sodico fuso, ed una seconda volta da solo e raccogliendo la frazione che bolliva tra 54°-55° (1).

Con gli alcali, al pari dell'anidride omonima, reagisce istantaneamente:



Il suo peso molecolare essendo 78,48, e fornendo anch'esso due acidità, il suo equivalente è 39,24.

Nelle esperienze mi sono servito della soluzione empirica usata per l'anidride acetica; il calcolo sia per il cloruro di acetile che per le altre sostanze è lo stesso del caso precedente, basta sostituire al posto dell'equivalente dell'anidride, quello del prodotto che si adopera.

Esperienza 1^a. — Impiegai per gr. 0,2941 di cloruro di acetile cc. 46,17 di soluzione empirica d'idrato sodico, per ottenere la neutralizzazione, ed eseguita la correzione:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,98 cc. " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

Esperienza 2^a. — Impiegai per gr. 0,2422 di cloruro di acetile cc. 38,04 di soluzione empirica d'idrato sodico ed eseguita la correzione:

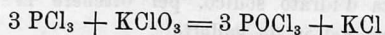
100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,94 cc. " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

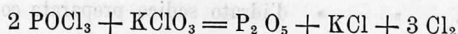
(1) Beilstein, Organische Chemie, I, III Auflage, 459.

3°. — Ossicloruro di fosforo.

Lo preparai col metodo Derwin (1) ossidando cioè il tricloruro di fosforo con clorato potassico, e per ottenerlo puro feci agire un piccolo eccesso di questo sale sulla quantità calcolata; a questo modo non resta alcuna traccia di tricloruro e, compiuta la reazione, incomincia a svolgersi del cloro, il quale indica la fine di questa prima fase di ossidazione:



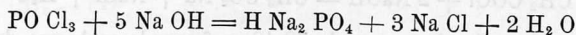
ed il principio dell'altra successiva:



Feci gorgogliare una corrente di aria secca nel liquido sino a decolorazione completa e poscia lo distillai due volte: passa così quasi completamente a 107°-108° a pressione ordinaria.

Per quanto sia stato osservato (2) che l'ossicloruro di fosforo mantiene sempre tracce di prodotti d'idratazione, siccome esse sono in quantità trascurabile, non arrecano in questo caso una sensibile causa di errore.

Trattato con gli alcali, sino a neutralizzazione, reagisce secondo la equazione:



Perchè si completi la reazione bastano appena cinque minuti, anzi siccome non si sviluppa una sensibile quantità di calore, si può far subito la pesata, sicuri di aver raggiunto la fine di essa in quel giro di tempo.

I risultati non lasciano a desiderare, sebbene la sua molecola, relativamente piccola, ci dia cinque atomicità acide ed il suo equivalente sia perciò 30,67.

Per questa cloroanidride e per le seguenti, compreso il tricloruro di fosforo, mi sono servito nelle esperienze, di un'altra soluzione empirica di idrato sodico.

Esperienza 1.^a — Impiegai per ottenere la neutralizzazione di gr. 0,2366 di ossicloruro di fosforo, cc. 31,30 di soluzione empirica d'idrato sodico e fatta la correzione:

100	cc. di soluzione	$\frac{n}{10}$	di acido ossalico richiesero
99,70	"	"	d'idrato sodico preparata col mio metodo.

(1) Compt. Rend. 97, 575.

(2) Gazz. Chim. it. XXXI (1901), II, 138, 139, 140.

Esperienza 2^a. — Impiegai per gr. 0,3000 di ossicloruro di fosforo cc. 39,70 di soluzione empirica d'idrato sodico ed eseguita la correzione:

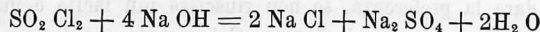
100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,64 " " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

4^o. — Cloruro di solforile.

Usai sia il prodotto proveniente dalla fabbrica Kahlbaum, sia quello che preparai facendo passare simultaneamente cloro ed anidride solforosa in un tubo contenente dei pezzettini di canfora, raccogliendo alla distillazione il prodotto che bolliva fra 70°-71°.

Versato nella soluzione alcalina, precipita dapprima in gocce oleose sul fondo del recipiente, che spariscono agitando appena per cinque minuti, dando luogo alla nota reazione:



La sua molecola ci fornisce quindi quattro atomicità acide, ed il suo equivalente è 33,74.

Esperienza 1^a. — Impiegai per gr. 0,2605 di cloruro di solforile cc. 31,88 di soluzione empirica d'idrato sodico per ottenere la neutralizzazione, e fatta la correzione:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,60 " " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

Esperienza 2^a. — Impiegai per gr. 0,2111 di cloruro di solforile cc. 25,38 di soluzione empirica d'idrato sodico e fatta la correzione:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

99,91 " " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

5^o. — Tricloruro di fosforo.

Impiegai il prodotto che fornisce la fabbrica Kahlbaum, dopo averlo distillato due volte, e raccogliendo la frazione che bolliva fra 74°-75.

Trattata con gli alcali sino a neutralizzazione reagisce secondo la equazione:



La sua molecola fornisce quindi cinque atomicità acide ed il suo equivalente è 27,47, cioè il più piccolo di quello di tutte le sostanze che ho impiegato. Tuttavia i risultati sono ugualmente esatti.

Esperienza 1^a. — Impiegai per gr. 0,2533 di tricloruro di fosforo cc. 37,40 di soluzione empirica d'idrato sodico per ottenere la neutralizzazione, ed eseguita la correzione:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido assalico richiesero

99,99 " " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

Esperienza 2^a. — Impiegai per gr. 0,2466 di tricloruro cc. 36,40 di soluzione empirica d'idrato sodico e fatta la correzione:

100 cc. di soluzione $\frac{n}{10}$ di acido ossalico richiesero

100,04 " " " d'idrato sodico preparata col mio metodo.

Concludendo, le sostanze da me adoperate, come risulta dalle esperienze che ho riportato, si prestano tutte bene per una rapida ed esatta preparazione o per un rapido controllo delle soluzioni titolate, nè saprei a quale delle cinque dare la preferenza, se non riuscisse più facile e meno costosa la preparazione del tricloruro di fosforo. Col metodo che ho esposto si può preparare qualunque volume di soluzione alcalina, esattamente titolata in meno di due ore.

Parassitologia. — *Studio sui Cytoryctes vaccinae* (1) Nota I preliminare della dr. ANNA FOÀ, presentata dal Socio GRASSI.

PARTE I. — Uno degli argomenti che in questi ultimi tempi hanno maggiormente richiamato l'attenzione, è lo studio dei parassiti del vaccino e del vaiuolo.

I primi tentativi di riconoscere nella linfa vaccinica gli agenti attivi si può dire datino dal principio del secolo passato, perchè già nel 1809 Sacco segnalò nella linfa vaccinica la presenza di granuli riuniti in ammassi e dotati di movimenti autonomi (2). Dopo gli studi di Chaveau pubblicati nel 1868, studi che dimostrarono come gli agenti attivi debbano ricercarsi non nella parte liquida, ma nella parte solida della linfa vaccinica, furono compiute moltissime ricerche da vari autori, ma per trovare risultati veramente importanti, bisogna giungere fino al 1892, in cui furono pubblicate le fondamentali ed esatte osservazioni di Guarnieri.

Com'è noto, Guarnieri, studiando le alterazioni vaiolose della cute dell'uomo, osservò che nelle regioni alterate, le cellule del corpo mucoso di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

(2) Delobel e Cozette, *Vaccine et vaccination*, Paris.