

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

alla radiazione attinica; il rapporto fra i due è quasi costante per le diverse altezze del sole in uno stesso giorno.

Nella tabella che segue figurano nella prima colonna i giorni di osservazioni scritti nell'ordine crescente della trasparenza dell'aria relativa a ciascuno di essi; nella seconda colonna il valore di detta trasparenza, e nella 3^a il valore medio di q in ciascun giorno, moltiplicato per cento;

TABELLA.

Data del giorno	Valore della trasparenza	Valore medio di q
4 Settembre . .	$\frac{1}{2}$	304
1 " . . .	$\frac{2}{3}$	275
3 " . . .	$\frac{4}{5}$	250
22 Agosto . . .	$\frac{4}{5}$	241
16 "	1	224

È interessante vedere come con l'aumentare della trasparenza dell'aria diminuisca il valore di q : il che pone in evidenza il fatto che aumentando la nebulosità del cielo, il coefficiente di trasparenza per la radiazione attinica del sole diminuisce relativamente a quello proprio della radiazione termica.

Fisica. — *Sulla determinazione della tensione superficiale dei liquidi coi metodi delle gocce cadenti e delle bolle gazoze.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati* (1). Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

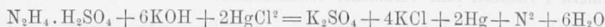
Alcuni anni or sono, ho proposto un metodo di dosaggio dell'idrazina basato sulla reazione che avviene fra questa e l'acido iodico di modo che è possibile, determinando l'acido iodico in eccesso, risalire alla quantità della base che è stata ossidata.

Espongo ora un nuovo metodo di dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati il quale non soltanto è esatto come il precedente, ma presenta altresì utili applicazioni di cui esporrò in seguito.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità.

Curtius e Jay sin dal 1889, nel loro classico studio sull'idrazina, avevano notato il fortissimo potere riduttore di questa sostanza la quale, fra altro, messa a contatto con un sale mercurico, in soluzione alcalina, lo decompone sino a mercurio metallico passando attraverso un sale doppio di mercuriodiammonio.

Traendo profitto di questa proprietà, ho pensato di determinare l'idrazina per mezzo del cloruro mercurico, raccogliendo l'azoto che si svolge nella reazione. Se in un apparecchio Schultze-Tiemann si fanno bollire insieme quantità note di solfato d'idrazina con una soluzione di cloruro mercurico e, dopo avere eliminata completamente l'aria, si fa entrare nell'apparecchio un po' di soda concentrata, si svolge azoto in quantità costantemente proporzionale all'idrazina impiegata e tale che dimostra come tutta l'idrazina venga decomposta secondo la seguente equazione:



A conferma di ciò riporto alcune fra le numerose determinazioni eseguite con una soluzione contenente in un litro gr. 13 di $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

- I. cc. 13 diedero cc. 31,7 di azoto misurati alla temperatura di 19° ed alla pressione di 756 mm.
- II. cc. 14 diedero cc. 34,65 di azoto misurati a 22° e 765 mm.
- III. cc. 14 diedero cc. 34,4 di azoto misurati a 19° e 756 mm.
- IV. cc. 14 diedero cc. 34,4 di azoto misurati a 19° e 756 mm.
- V. cc. 12 diedero cc. 29,8 di azoto misurati a 20° e 755 mm.

In cento parti:

Calcolato	Trovato				
	I.	II.	III.	IV.	V.
N = 21,538	21,44	21,71	21,61	21,61	21,70

Come si vede la percentuale dell'azoto trovata, è in lievissimo eccesso rispetto a quella calcolata. Fa eccezione la prima analisi; in questa peraltro è da notare che allorquando si fece bollire la soluzione del solfato d'idrazina col cloruro mercurico, si ebbe un leggero intorbidamento dovuto probabilmente alla formazione di piccole quantità di un sale complesso dal quale l'idrazina non è più spostata allorquando s'introduce la soluzione di soda.

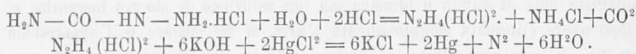
A questo inconveniente si pone facile riparo, facendo bollire la miscela dei sali d'idrazina e di mercurio acidificata come appunto è stato fatto nelle analisi successive.

È prevedibile che tale metodo sarà applicabile ad altri composti del tipo generale $\text{R} - \text{HN} - \text{NH}_2$, ed anzitutto a quelli che sono suscettibili di idrolisi con formazione d'idrazina.

Per ora le mie esperienze sono limitate alla semicarbazide.

Il modo di operare non viene affatto modificato poichè, mentre per eliminare l'aria si scaldano le soluzioni del sale di semicarbazide col cloruro mercurico lievemente acide ad es.: per acido cloridrico, avviene il processo idrolitico pel quale la semicarbazide si scinde in acido carbonico cloruro di ammonio e cloridrato d'idrazina; per cui si è ricondotti al caso precedente.

La reazione viene quindi espressa dalle seguenti uguaglianze:



In questo caso le determinazioni furono fatte con una soluzione decimormale di cloridrato di semicarbazide e, come dimostrano i sotto riportati numeri, i risultati sono veramente soddisfacenti:

- I. cc. 10 diedero cc. 24,7 di azoto misurati a 22° e 762 mm.
- II. cc. 13 diedero cc. 32,4 di azoto misurati a 22° e 762 mm.
- III. cc. 14 diedero cc. 34,65 di azoto misurati a 22° e 762 mm.
- IV. cc. 14 diedero cc. 34,45 di azoto misurati a 19° e 764 mm.

In cento parti:

Calcolato	Trovato			
	I.	II.	III.	IV.
N = 25,11	25,16	25,39	25,21	25,52

Fra le applicazioni, cui ho accennato nell'inizio di questa Nota, esporrò in primo luogo quella dell'analisi dei semicarbazoni.

Avendosi un semicarbazone, questo per azione degli acidi minerali diluiti si scinde nel chetone o nell'aldeide corrispondente e nel sale di semicarbazide che a sua volta si scompone come è già stato detto.

Nell'analisi di un semicarbazone dunque non si potrà dosare con questo metodo l'azoto totale; bensì solamente quello idrazinico.

Riporto le analisi di alcuni semicarbazoni appositamente scelti come quelli che sembrerebbero presentare le maggiori difficoltà, perchè oltre all'essere insolubili anche nell'acqua calda, derivano da chetoni trasportabili dal vapor d'acqua.

Semicarbazone del mentone.

Gr. 0,3820 di sostanza diedero cc. 44,4 di azoto misurati a 20° e 759 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato	Trovato	
	per $\text{C}_{10}\text{H}_{18}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	
Azoto idrazinico = 13,27		13,29

Semicarbazone del fencone.

I. Gr. 0,2446 di sostanza diedero cc. 29 di azoto misurati a 21° e 759 mm. di pressione.

II. Gr. 0,1936 di sostanza diedero cc. 23 di azoto misurati a 20° e 757 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato	Trovato	
	I.	II.
per $C_{10}H_{16} = N - NH - CO - NH_2$		
Azoto idrazinico = 13,39	13,47	13,53

Semicarbazone del tannacetone.

I. Gr. 0,2280 di sostanza diedero cc. 27,5 di azoto misurati a 20° e 756 mm. di pressione.

II. Gr. 0,2376 di sostanza diedero cc. 28,3 di azoto misurati a 22° e 757 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato	Trovato	
	I.	II.
per $C_{10}H_{16} = N - NH - CO - NH_2$		
Azoto idrazinico = 13,39	13,72	13,43

Tali risultati oltre a dimostrare che si possono identificare i semicarbazoni determinandone l'azoto caratteristico in modo più rapido ed altrettanto esatto quanto determinandone l'azoto totale col classico metodo Dumas, sono una riprova della bontà del metodo di dosaggio della semicarbazide, e quindi dell'idrazina, poichè è ovvio che i semicarbazoni si hanno ad uno stato di purezza maggiore e più facilmente controllabile di quello che non si possa ammettere per un sale di semicarbazide.

Da quanto è stato detto, emerge che nelle determinazioni fino ad ora esposte si era in presenza di un eccesso di sale mercurico rispetto a quello d'idrazina o di semicarbazide. Ho potuto per altro convincermi che se invece si opera con un eccesso di sale di idrazina, tutto il cloruro mercurico viene ridotto a mercurio metallico con produzione di una quantità di azoto proporzionale al sublimato impiegato e conformemente alla equazione esposta pel dosaggio dell'idrazina.

Ne viene di conseguenza che la reazione si presta per la determinazione del cloruro mercurico, come già intravvide il Purgotti in un suo lavoro intorno all'impiego del solfato d'idrazina in analisi quantitativa.

Ed è appunto questa un'altra applicazione del metodo.

Per il dosamento di questo sale conviene distinguere due casi:

- I. Allorchè si abbia una soluzione diluita (cioè meno dell'1 %).
- II. Allorchè trattasi di soluzioni concentrate o sale in polvere.

Nel primo caso essendo relativamente piccola la quantità di gas che si svolge, per un volume abbastanza rilevante di soluzione, è consigliabile operare a caldo coll'apparecchio Schultze-Tiemann seguendo le modalità indicate per la determinazione dell'idrazina, la quale deve essere naturalmente in eccesso.

Allorquando abbiansi soluzioni concentrate riesce assai comodo di operare direttamente a freddo servendosi dell'azotometro di Lunge o di Knopp e Wagner, e misurando il volume dell'aria spostata dall'azoto svoltosi nella reazione.

Nello scompartimento esterno della bottiglia, in cui deve avvenire la miscela, si pongono le soluzioni dei sali di mercurio e d'idrazina, in quello interno la soluzione concentrata di soda.

Riporto i risultati di parecchie analisi, delle quali quelle della prima tabella si riferiscono a soluzioni diluite ed a determinazioni fatte coll'apparecchio Schultze-Tiemann, quelle della seconda a soluzioni concentrate dosate a freddo con gli azotometri su indicati. Si noti poi che in tutte queste soluzioni era contenuto di cloruro sodico circa il decuplo della quantità di sublimato.

Soluzione analizzata		Acido cloridrico diluito	Cloridrato d'idrazina Soluzione "10 cc	Azoto trovato			Cloruro mercurico % ₁₀₀	
Titolo % ₁₀₀	cc			cc	t	l	trovato	differenza
1	200	5	15	9,7	21	764	1,0740	+ 0,0740
1	200	5	15	9,3	21	752,5	1,0140	+ 0,0140
1	200	5	15	9,6	19	765	1,0749	+ 0,0749
1	200	5	15	9,7	18	762	1,0860	+ 0,0860
2	200	5	30	19,3	19	765	2,1610	+ 0,1610
2	200	5	30	18,6	18	762	2,0841	+ 0,0841
3	200	10	30	27,9	18	762	3,1232	+ 0,1232
3	200	10	30	27,7	18	762	3,1038	+ 0,1038
3	200	10	30	27,8	19	759	3,0873	+ 0,0873

Soluzione analizzata		Cloridrato d' idrazina S o/o cc	Azoto trovato			Cloruro mercurico o/o	
Titolo o/o	cc		cc	t	h	trovato	differenza
3	100	20	135	20	759	2,9963	- 0,0037
3	100	20	138	20	757	3,0426	+ 0,0426
3	100	20	137,8	20	757	3,0382	+ 0,0382
3	100	20	137,4	20	757	3,0294	+ 0,0294
3	100	20	137,4	20	757	3,0294	+ 0,0294
3	100	20	139,2	21	751	3,0293	+ 0,0293
3	100	20	139,6	21	748	3,0256	+ 0,0256
3	50	10	68,4	19	751	3,0060	+ 0,0060
3	50	10	69	19	751	3,0325	+ 0,0325
3	50	10	69	21	752	3,0073	+ 0,0073
3	50	10	69	21	752	3,0073	+ 0,0073
2	100	20	90,4	19	760	2,0598	+ 0,0598
2	100	20	92,8	19	754	2,0475	+ 0,0475
2	100	20	92	19	754	2,0293	+ 0,0293
2	100	20	93	20	754	2,0813	+ 0,0813
2	100	20	91	20	753	2,0466	+ 0,0466
1	100	10	45,8	20	757	1,0098	+ 0,0098
1	100	10	46	20	757	1,0142	+ 0,0142
1	100	10	45,4	20	757	1,0009	+ 0,0009
1	100	10	44,8	20	760	0,9917	- 0,0083
1	100	10	45,1	20	760	0,9984	- 0,0016

Pongo termine all'esposizione di queste mie ricerche facendo notare che questo modo di dosare il cloruro mercurico presenta parecchi vantaggi sopra i metodi volumetrici comunemente usati. Esso infatti è di facile esecuzione, sufficientemente esatto, non esige la neutralità del liquido da esaminare ed è applicabile anche quando si tratti di miscele prevalentemente costituite da sali alcalini, caso questo che si presenta più comunemente nella pratica e che, come ha osservato il Lescoeur, rende incerto e poco esatto il dosaggio alchimetrico dei sali di mercurio.

Inoltre non esige soluzioni titolate nè facilmente alterabili, ed è assai rapido, vantaggio questo punto trascurabile quando si debba sollecitamente controllare un grande numero di miscele antisettiche a base di sublimato.