

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

sisali $[\text{Me}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, onde renderne sempre più indiscussa l'esistenza. Ci ha sembrato per ora opportuno rendere noto che esiste un tipo di piombati $\text{Pb}(\text{OH})^6\text{X}'_2$ analogo a quello da noi precedentemente dimostrato per gli stannati $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{X}'_2$ e per i platinati $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{X}'_2$.

Chimica. — *Sopra una nuova serie di sali isomorfi.* Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'impiego del solfato d'idrazina nelle analisi gasometriche* ⁽¹⁾. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Con questo medesimo titolo, alcuni mesi or sono è apparsa nel Bulletin de la Société chimique de Paris (tom. XXXI, pag. 905), una Nota dei sigg. de Girard e de Saporta, della quale ho creduto opportuno occuparmi per alcune interpretazioni ed eguaglianze in essa contenute che io ritengo erronee e che applicate potrebbero condurre a gravi errori analitici.

In primo luogo i succitati signori rivolgono la loro attenzione al dosaggio dei sali di rame coll'idrazina.

Che i sali di rame si prestino per l'analisi quantitativa dell'idrazina è cosa nota sin da quando il Petersen ⁽²⁾ propose un metodo per dosare gasometricamente questa base servendosi del liquido di Fehling.

In seguito il Purgotti ⁽³⁾ cercò di invertire il problema e di utilizzare cioè l'idrazina per la determinazione quantitativa del rame.

Operando con un apparecchio Schultz-Tiemann modificato, ebbe ad accorgersi che tale dosaggio a caldo ed in soluzione alcalina non era effettuabile per lo svolgimento continuato di bollicine di azoto dovute, secondo il Purgotti, alla ulteriore distruzione dell'eccesso della base per opera di nuove quantità di sali di rame che si formerebbero a spese dei sali alcalini presenti e del rame già ridotto.

Per questo motivo appunto il Purgotti pensò di operare in alcuni casi in soluzione neutra, in altri in presenza di un eccesso di cloruro sodico, con

⁽¹⁾ Questa Nota fu pubblicata in parte nel n. 19, anno II, dei Rendiconti della Società chimica di Roma.

⁽²⁾ Julius Petersen, *Ueber die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen.* Zeit. anorg. Chem. 5, pag. 1.

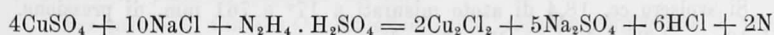
⁽³⁾ Attiglio Purgotti, *Sopra un nuovo metodo di determinazione di alcune sostanze per mezzo del solfato d'idrazina.* Gazz. Chim. Ital., 36, II, pag. 559.

che il sale di rame viene a ridursi a cloruro rameoso il quale si combina col cloruro sodico in eccesso per formare un sale doppio solubile, oppure si discioglie nell'acido cloridrico che si libera nella reazione, dando una soluzione incolore.

A quanto sembra i sigg. de Girard e de Saporta non hanno ben compreso lo scopo dell'aggiunta del cloruro di sodio, nè hanno tenuto conto del fatto che il Purgotti agisce a caldo.

È bensì vero che allorché si mescolano le soluzioni dei solfati di rame e di idrazina si ha la formazione del sale cuproidrazinico del Curtius, poco solubile anche a caldo, come pure è vero che l'aggiunta di un eccesso di cloruro non impedisce a freddo la precipitazione e la stabilità del suddetto sale; ma è altresì vero che scaldando prolungatamente tale miscela, il sale si decompone, si svolge azoto ed il liquido diviene incolore e limpido.

Necessaria è quindi la presenza del cloruro sodico specialmente nel caso dei sali di rame ad acido ossigenato, ed esatta e completa è da ritenersi la sotto riportata equazione del Purgotti:



I sigg. de Girard e de Saporta hanno creduto di migliorare il metodo di analisi operando a freddo in presenza di una soluzione di soda, in condizioni cioè pressochè identiche a quelle da me ⁽¹⁾ suggerite due anni or sono per per il dosaggio gasometrico dei sali di mercurio; e ritengono che il fenomeno corrisponda esattamente alla seguente eguaglianza:



cioè che per quattro molecole di solfato di rame si svolga una molecola di azoto.

Che l'ossidulo di rame potesse resistere in presenza di un eccesso di idrazina libera mi parve cosa assai dubbia e per ciò volli controllare la veridicità di tale asserzione.

Le numerose esperienze eseguite mi hanno dimostrato che applicando la formola di de Girard e de Saporta si troverebbe assai più rame di quello realmente impiegato, e mi hanno convinto che essa non corrisponde affatto all'andamento della reazione.

Questa infatti sembra avvenire in due tempi; il primo di essi è caratterizzato da uno svolgimento istantaneo di azoto, il secondo da una produzione lenta e continuata dello stesso gas, mentre il precipitato formatosi da rossiccio che era, diviene brunastro, poi nero, avendosi talvolta un deposito brillante di rame metallico.

(1) E. Rimini, *Sul dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati*. Rendic. Acc. Lincei, 12, 2° sem. 1903, pag. 376. Gazz. Chim. Ital., 34, I, pag. 224.

Si sarebbe quindi indotti a supporre che nella prima fase della reazione il sale di rame si riduca allo stato di ossido rameoso, e che nella seconda fase la riduzione proceda oltre sino a rame metallico.

Eseguido per altro la lettura del volume di gas svoltosi nel primo tempo, si trova che esso è sempre in quantità maggiore di quello che dovrebbe essere se la riduzione del sale di rame si fosse arrestata ad ossidulo; come dimostrano le tre seguenti esperienze le quali furono eseguite mescolando, con tutte le cautele consigliate dai su citati autori, le qui appresso indicate quantità di sostanza:

- I. 10 cc. di una soluzione di solfato di rame del titolo 6,9278 %.
 30 cc. di una soluzione di solfato di idrazina circa al 3 %.
 10 cc. di una soluzione di soda al 15 %.
 Si svolsero cc. 18,4 di azoto misurati a 17° e 761 mm. di pressione.
- II. 10 cc. della soluzione di solfato di rame.
 20 cc. della soluzione di solfato d'idrazina.
 10 cc. della soluzione di soda.
 Si svolsero cc. 18,4 di azoto misurati a 17° e 761 mm. di pressione.
- III. 10 cc. della soluzione di solfato di rame.
 20 cc. della soluzione di solfato d'idrazina.
 10 cc. della soluzione di soda.
 Si svolsero cc. 18,2 di azoto misurati a 17° e 761 mm. di pressione.

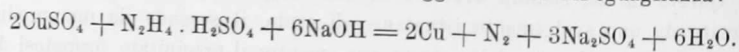
Tenuto conto che secondo la equazione di de Girard e de Saporta a 28 parti di azoto ne corrisponderebbero 998 di solfato di rame, si avrebbero i seguenti risultati:

In cento parti:

	Calcolato	Trovato		
		I	II	III
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	6,9278	7,62	7,62	7,538

Ciò prova che anche nel primo tempo una parte del sale ha subito una riduzione più avanzata dell'ossidulo, giungendo evidentemente a rame metallico e per ciò l'equazione di de Girard e de Saporta è incompleta ed inesatta.

Era sperabile che alla fine della seconda fase della reazione, cessasse lo sviluppo gassoso essendo tutto il sale di rame ridotto a rame metallico, così che si sarebbe potuto operare un dosaggio in base all'eguaglianza:



Per altro le molteplici esperienze eseguite e che io credo superfluo riportare, hanno dimostrato che anche a freddo a spese dell'idrazina in eccesso e per mezzo del rame ridotto, si svolgono nuove quantità di azoto che variano col variare della durata dell'esperienza, della temperatura a cui si opera e della quantità e concentrazione del sale d'idrazina impiegato.

Se questo fenomeno non fu dato di osservare ai sigg. de Girard e de Saporta, ciò si deve presumibilmente al fatto che i 15 cc. della loro soluzione di solfato d'idrazina erano già insufficienti a ridurre a rame metallico i due grammi di solfato di rame impiegato.

Contrariamente poi a quanto asseriscono questi chimici, anche il liquido di Fehling reagisce a freddo coll'idrazina svolgendo azoto; occorre per altro un tempo maggiore specialmente qualora si operi con una soluzione di solfato d'idrazina.

Dopo quanto è stato premesso ne consegue che anche il dosaggio indiretto del glucosio proposto da de Girard e de Saporta non può essere esatto e quindi è inapplicabile.

Secondariamente i sigg. de Girard e de Saporta propongono l'impiego del solfato d'idrazina pel dosaggio gasometrico del nitrito sodico.

L'azione dell'acido nitroso sull'idrazina già da molto tempo è stata oggetto di studio da parte di eminenti chimici.

Per primo il Curtius (1) dimostrò come, facendo gorgogliare i vapori nitrosi attraverso una soluzione fredda e diluita di idrato d'idrazina, si pervenga ad una soluzione di acido azotidrico.

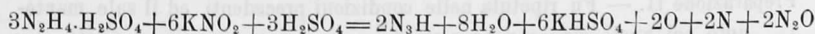
Poco dopo Angeli (2) indicò un modo per ottenere direttamente il sale d'argento dell'acido azotidrico, mescolando una soluzione di solfato d'idrazina con una satura di nitrito d'argento.

Questa reazione è facile al punto da prestarsi per esperienza di lezione.

In seguito Dennstedt e Göhlich (3), dovendo preparare per loro ricerche una certa quantità di acido azotidrico, mescolarono una soluzione di nitrito potassico con una di solfato acido d'idrazina (solfato d'idrazina del commercio).

Essi notarono un forte svolgimento di gas che da principio ritennero costituito totalmente da azoto; ma che analisi successive dimostrarono essere un miscuglio di azoto e di *notevoli quantità* di ossigeno e protossido di azoto.

Cercarono di determinare le proporzioni relative dei gas della miscela con quella approssimazione che era possibile, date le difficoltà che tale problema analitico presenta, ed i risultati li condussero all'ipotesi che la reazione procedesse secondo la seguente eguaglianza:



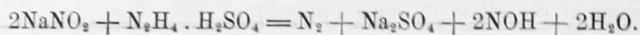
Non si comprende, come dopo tutti questi studi, i sigg. de Girard e de

(1) Th. Curtius, *Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure*. Ber. d. B. chem. G., 26, pag. 1263.

(2) Angelo Angeli, *Sopra un modo di formazione del sale argentario dell'acido azotidrico*. Gazz. Chim. Ital., 23, pag. 292.

(3) M. Dennstedt und V. Göhlich, *Eine einfache Art der Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure*. Chemiker-Zeitung, 21, pag. 876.

Saporta abbiano pensato di poter dosare gasometricamente il nitrito sodico col solfato acido d'idrazina e rappresentare la reazione tra questi due sali nel seguente modo:



È ovvio altresì che il sale d'argento da essi ottenuto per precipitazione, con nitrato d'argento, del liquido residuo della reazione e ritenuto a causa delle sue proprietà esplosive per iponitrato d'argento, non fosse altro che azotidrato d'argento o per lo meno una miscela di azotidrato e di iponitrato.

Essendo mia intenzione eseguire alcune ricerche per mezzo del solfato cuproidrazinico cui è stato accennato nel principio di questa Nota, procedetti anzitutto ad una analisi di detto sale; ma ebbi risultati i quali non concordavano con quelli richiesti dalla formula proposta da Curtius e Schrader⁽¹⁾.

Per questo ho sottoposto a ripetute analisi il sale preparato in varie condizioni, ed ho potuto così constatare che i miei risultati erano sempre sufficientemente concordanti fra loro e con quelli ottenuti la prima volta.

Preparazione I. — Si mescolò una soluzione di $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ al 69 ‰ con una di $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ al 25 ‰ in modo che l'idrazina non fosse in eccesso. Si raccolse e si lavò il precipitato accuratamente con acqua fredda. Dopo averlo spremuto ripetutamente fra carta bibula, lo si pose in essiccatore su acido solforico.

- 1) gr. 0,4738 di sale diedero gr. 0,6696 di BaSO_4 .
- 2) gr. 0,3804 di sale diedero gr. 0,5362 di BaSO_4 .
- 3) gr. 2,0066 di sale diedero gr. 0,4876 di Cu O .

In cento parti:

	Trovato		
	1)	2)	3)
H_2SO_4	59,44	59,28	—
Cu	—	—	19,39

Preparazione II. — Fu ripetuta nelle condizioni precedenti ed il sale mantenuto nel vuoto sino a peso costante.

- 1) gr. 0,6141 di sale diedero gr. 0,8634 di BaSO_4 .
- 2) gr. 0,7312 di sale diedero gr. 1,0346 di BaSO_4 .
- 3) gr. 1,2778 di sale diedero gr. 0,3062 di Cu O .
- 4) gr. 1,8032 di sale diedero gr. 0,435 di Cu O .

⁽¹⁾ Th. Curtius und F. Schrader, *Metall Doppelsalze des Diammoniums und Diamids*. J. prakt. Chem. 50, pag. 322.

In cento parti:

	Trovato			
	1)	2)	3)	4)
H ₂ SO ₄	59,13	59,51	—	—
Cu	—	—	19,12	19,25

Preparazione III. — Una soluzione contenente il 6 % di CuSO₄ + 5H₂O venne trattata colla quantità necessaria di N₂H₄ · H₂SO₄ in soluzione al 6,5 %₀₀. Il precipitato dopo essere stato ripetutamente lavato con acqua bollente e per decantazione, fu raccolto e lavato di nuovo su filtro, pressato fra carta bibula ed asciugato all'aria.

Una parte di questo sale fu mantenuta in essicatore su acido solforico per circa due mesi, l'altra nel vuoto fino a costanza di peso.

Dalla prima porzione si ebbero i seguenti risultati:

- 1) gr. 0,2562 di sale diedero gr. 0,3638 di BaSO₄.
- 2) gr. 0,5556 di sale diedero gr. 0,7898 di BaSO₄.
- 3) gr. 0,7152 di sale diedero gr. 0,1722 di Cu O.
- 4) gr. 0,7912 di sale diedero gr. 0,1914 di Cu O.

In cento parti:

	Trovato			
	1)	2)	3)	4)
H ₂ SO ₄	59,62	59,69	—	—
Cu	—	—	19,24	19,33

Dalla seconda porzione si ebbero i seguenti:

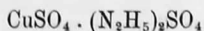
- 1) gr. 0,4992 di sale diedero gr. 0,7096 di BaSO₄.
- 2) gr. 0,8742 di sale diedero gr. 0,2120 di Cu O.

In cento parti:

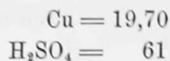
	Trovato	
	1)	2)
H ₂ SO ₄	59,66	—
Cu	—	19,37

Dalle analisi riportate emerge che, conformemente a quanto avevano già verificato il Curtius e lo Schrader, il variare della concentrazione delle soluzioni impiegate non influisce sulla composizione del sale risultante.

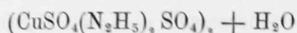
Peraltro le percentuali da me ottenute, in ispecial modo quelle dell'acido solforico, si discosterebbero da quelle che si calcolano in base alla formula di Curtius e Schrader



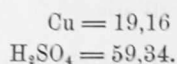
per la quale si ha:



ma sarebbero più in accordo coi calcolati corrispondenti ad una formula doppia con una molecola di acqua in più, cioè:

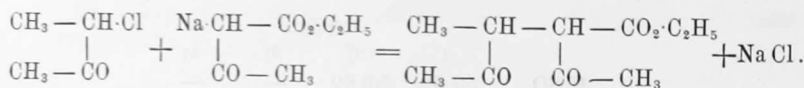


per la quale si avrebbero le seguenti percentuali:



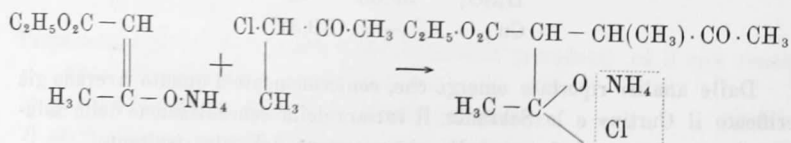
Chimica. — *Sulla sintesi del 2·3·5-trimetilpirrolo* (1). Nota di G. KORSCHUN, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Facendo agire il metil- α -cloroetilchetone sull'etere sodioacetacetico si forma l'etere α - β -diaceto-n-butirrico (etere metilacetoniacetacetico).



Per azione dell'ammoniaca su questo composto, si produce l'etere dell'acido 2·3·5-trimetilpirrol-4-carbonico. Lo stesso etere pirrolico si forma anche col metodo di Hantzsch (2), cioè per azione dell'ammoniaca sopra la miscela di etere acetacetico e del metil- α -cloroetilchetone.

F. Feist (3) suppone che le sintesi pirroliche col metodo di Hantzsch si possano spiegare colla formazione intermedia di composti di costituzione analoga a quello soprascritto (4).



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.

(2) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 23, 1474 (1890).

(3) Ibid. 35, 1537 (1902).

(4) Io pure ero presso a poco di questa opinione. Ibid. 37, 2197 (1904).