

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica. — *Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche* (1). Nota di ORESTE CARRASCO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di semplificare l'analisi elementare organica e renderla applicabile a tutti i saggi di indole pratica e per quanto a me specialmente interessava, segnatamente l'analisi chimico-agraria, seguendo il consiglio del Prof. G. Plancher, mi sono dato a studiare le modificazioni che si potessero, oltre quelle già note, introdurre nel fondamentale metodo di combustione di Liebig onde renderlo maggiormente pratico evitando l'uso di molte fiamme e di un protratto riscaldamento.

Dopo diversi tentativi mi sono pienamente convinto che l'unico mezzo per raggiungere lo scopo era quello di attuare un riscaldamento ad altissima temperatura nell'interno anzichè all'esterno del tubo di combustione. Questo non era possibile che utilizzando la corrente elettrica.

Dò qui relazione del metodo e dell'apparecchio relativo da me ora usati e che risolvono completamente il quesito che mi ero proposto.

Gli apparecchi di lavaggio e di assorbimento non hanno nulla di differente da quelli, nelle diverse forme e secondo i diversi autori, fin qui usati nella combustione organica.

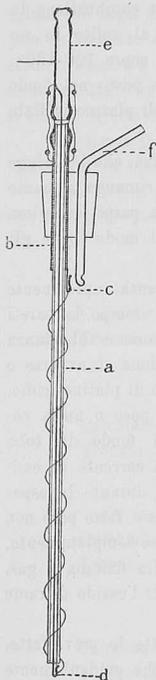
Solo debbono essere molto attivi giacchè il passaggio dei gas durante la combustione si fa in modo molto più energico e rapido di quanto finora si faceva. Per mie esperienze posso asserire che è un pregiudizio credere che l'anidride carbonica anche in presenza di molti gas estranei possa sfuggire ad un apparecchio a potassa come quello Mohr attualmente in uso a tre bolle, o a quello di Bender a due bolle.

Il tubo in cui si fa la combustione si prepara saldando e gonfiando leggermente, per mezzo di una fiamma gas ed ossigeno, l'estremo di una canna infusibile di vetro di Boemia le cui dimensioni siano di venti centimetri di lunghezza e due centimetri di diametro esterno.

In questo tubo si introduce dell'ossido di rame in polvere in modo da riempire un terzo della bolla, ciò che corrisponde a venti grammi circa. Sostenuto dal tappo e lungo l'asse della canna da combustione si trova un tubicino di vetro pure infusibile del diametro esterno di cinque millimetri e lungo ventitrè centimetri circa: α (vedi figura); a pochi millimetri da una delle

(1) Questa Nota era contenuta in un piego suggellato, presentato nella seduta del 30 luglio 1904, e che venne aperto in seguito a richiesta dei signori Carrasco e Plancher, nella seduta del 19 novembre 1905.

sue estremità questo tubo è rivestito, con perfetto contatto, per la lunghezza di otto centimetri da un cilindro di platino *b* portante in *c* un piccolo uncino. Il tubo *a* inoltre può essere attraversato in tutta la sua lunghezza da un filo di platino di un millimetro e mezzo a due di diametro, una estremità del quale è saldata ad un secondo cilindro di platino o di argento *e*, mentre l'altra è piegata ad uncino in *d*. I due cilindri *b* ed *e* possono unirsi insieme mediante un piccolo tubo di gomma a foro sottile e pareti spesse.



Il tubo così risultante ha diversi uffici: serve per l'ingresso dell'ossigeno nella canna da combustione, per l'entrata e l'uscita della corrente elettrica ed infine come sostegno di una spirale in filo di platino iridiato di due decimi di millimetro di diametro e lungo trenta centimetri le cui estremità sono fissate, mediante qualche avvolgimento, agli uncini *c* e *d*.

Il tappo che chiude la canna da combustione è in sughero e a due fori; uno è attraversato dal cilindro di platino *b* insieme al tubo *a*; l'altro da un tubo di vetro chiuso ad una estremità e forato lateralmente e ripiegato nella parte superiore. Questo ultimo serve da tubo di svolgimento dei prodotti di combustione. L'insieme si completa, come accennai innanzi, dopo che il cilindro di platino *b* è stato adattato al tappo.

METODO OPERATORIO.

Per eseguire la combustione si procede nel modo ed ordine seguente: si comincia innanzi tutto a calcinare l'apparecchio; chiusa la canna col tappo completato nel modo detto dianzi, si manda per i due cilindri *b* ed *e* la corrente elettrica in modo da portare la spirale di platino iridiato ad una viva incandescenza; nello stesso tempo si scalda con una fiamma Bunsen l'ossido di rame posto al fondo della canna a combustione.

Questa unica operazione preliminare, che dura al massimo tre minuti, si fa mentre per l'estremo del tubo *e* si manda, dagli apparecchi di lavaggio, una corrente di ossigeno. Del tempo occorrente a far raffreddare l'apparecchio si approfitta per fare una delle tre pesate; preferibilmente quella degli apparecchi a potassa.

Per ottenere la dovuta incandescenza della spirale, occorre il passaggio di almeno tre ampère con una tensione di venti volta. Una batteria di dieci

accumulatori a grande capacità risponde assai bene allo scopo; può adoperarsi anche la corrente stradale a centodieci volta, purchè si inserisca una forte resistenza: in entrambi i casi è sempre utile disporre di un piccolo reostata per regolare l'incandescenza della spirale.

Raffreddato l'apparecchio, si fa cadere nella canna da combustione la sostanza da analizzarsi da gr. 0,12 a 0,15 e pesata come al solito in un tubicino di vetro, o in pallina di vetro se liquida, bollente sopra 120-130°: si rimescola la sostanza per agitazione con l'ossido di rame posto nel fondo e si chiude col tappo, facendo in modo che la prima spira di platino iridiato lambisca quasi la superficie dell'ossido di rame.

L'apparecchio così pronto si fissa per mezzo di una pinza, che lo stringe nella parte superiore, ad un sostegno comune, in modo che rimanga alquanto discosto dalla verticale, cioè sino a disporre orizzontale la parte superiore del tubo di svolgimento /; a questo tubo si congiungono al modo solito gli apparecchi di assorbimento.

Ciò fatto si incomincia a far passare l'ossigeno abbastanza rapidamente e si manda all'incandescenza la spirale. Dopo brevissimo tempo le pareti della canna da combustione diventano roventi e se la sostanza è abbastanza volatile comincia a bruciare da sè: l'inizio della combustione si avverte o dal forte aumento di incandescenza del primo tratto del filo di platino-iridio, o dal presentarsi di piccoli lampi. Se la sostanza invece è poco o nulla volatile, allora si scalda con precauzione e ad intervalli il fondo del tubo con una lampada a gas. Alle volte, se non si regola bene la corrente di ossigeno o si scalda troppo con la lampada Bunsen, si forma durante la esperienza un deposito di carbonio sulle pareti della bolla: questo fatto però non pregiudica i buoni risultati dell'analisi, perchè si può bruciare completamente, e subito, questo carbonio indirizzandoci sopra il dardo della fiamma a gas, oppure brucierà alla fine quando si porta al rosso incipiente l'ossido di rame posto al fondo della canna da combustione.

La combustione della sostanza non superò mai, in tutte le prove fatte, i quindici minuti, nemmeno per le sostanze più volatili che evidentemente richiedono maggior cura.

Gli acidi salicilico, tartarico, picrico ed il saccarosio bruciarono completamente in meno di dieci minuti; la naftalina ed il diclorobenzolo in quindici minuti.

La fine della combustione si nota, oltre che dalla canna stessa, anche dall'apparecchio a potassa. Occorre infine vuotare gli apparecchi dall'ossigeno con una corrente di aria, prima di pesarli.

A questo punto, e senza nessuna altra precauzione, l'apparecchio è pronto per una seconda combustione.

Il metodo ora descritto è applicabile, oltre che alle sostanze che contengono carbonio ed idrogeno, anche a quelle che contengono azoto ammoniaca-

cale, perchè probabilmente in tali condizioni gli ossidi di azoto stentano a formarsi. Nella combustione delle sostanze che contengono il gruppo — NO₂ si ottengono sempre pel carbonio numeri maggiori del vero; l'inconveniente si evita, nel modo più perfetto, facendo passare i prodotti della combustione, prima che negli apparecchi ad assorbimento attraverso ad un tubo ad U riempito di biossido di piombo e riscaldato da 160° a 180° in una piccola custodia di lamiera di ferro, rivestita internamente di amianto, fissata allo stesso sostegno degli apparecchi di assorbimento. In tale caso il tubo su descritto si adatta direttamente al tappo, sopprimendo cioè il tubetto di svolgimento *f*.

La disposizione è analoga per le sostanze contenenti alogeni e zolfo.

L'intera operazione, comprese le pesate, può compiersi in un'ora sola.

Trascrivo i risultati delle analisi sin ora eseguite col mio metodo, che corrispondono perfettamente a quelli ottenuti col metodo di Liebig ed al calcolato.

Acido salicilico.

Calcolato per C ₇ H ₆ O ₃	C % 60,87	H % 4,35
Trovato	" 60,99	" 4,66

Acido benzoico.

Calcolato per C ₇ H ₆ O ₂	C % 68,85	H % 4,91
Trovato	" 68,81	" 5,25

Acido tartarico.

Calcolato per C ₄ H ₆ O ₆	C % 32	H % 4
Trovato	" 31,92	" 4,09

Saccarosio.

Calcolato per C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C % 42,12	H % 6,43
I Trovato	" 42,24	" 6,51
II "	" 42,04	" 6,56

Naftalina.

Calcolato per C ₁₆ H ₈	C % 93,75	H % 6,25
I Trovato	" 93,43	" 6,34
II "	" 93,85	" 6,33

Acetanilide.

Calcolato per C ₈ H ₉ NO	C % 71,16	H % 6,67
I Trovato	" 71,24	" 6,58

Prodotto dell'azione della fenilidrazina sulla maleinimide

$$\text{NH}_2\text{-CO-CH} = \text{CH-CO-NH-NH-C}_6\text{H}_5$$

Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. . .	C % 58,54	H % 5,36
Trovato	" 58,55	" 5,21

Prodotto dell'azione dell'anilina sulla maleinimide

$$\text{NH}_2\text{-CO-CH} = \text{CH-CO-NH-C}_6\text{H}_5$$

Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$. . .	C % 63,16	H % 5,26
Trovato	" 63,43	" 5,44

p. Xililidrazione dell'etere piruvico

Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. . .	C % 66,66	H % 7,69
Trovato	" 66,58	" 7,55

p. Dimetilindolo

Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. . .	C % 82,76	H % 7,64
Trovato	" 82,99	" 7,90

Acido picrico.

Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. . .	C % 31,44	H % 1,31
Trovato	" 31,34	" 1,65

p. Dinitrobenzolo.

Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$. . .	C % 42,86	H % 2,38
Trovato	" 42,64	" 2,57

p. Diclorobenzolo.

Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. . .	C % 48,98	H % 2,72
Trovato	" 48,62	" 2,83