

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** — *Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica* (1). Nota II di ORESTE CARRASCO e GIUSEPPE PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Un anno fa abbiamo consegnato all'Accademia (2) un plico suggellato contenente una Nota di uno di noi (Carrasco) che porta presso a poco il titolo della presente.

In questi giorni abbiamo domandato all'Accademia l'apertura del plico e la pubblicazione della Nota, che finora avevamo tenuta segreta, pendendo intorno al relativo metodo ed apparecchio delle trattative commerciali (3).

Il metodo è rimasto nel suo principio e diremo così nella sostanza, inalterato; però due anni di uso ci hanno consigliato alcune utili modificazioni che rendono l'apparecchio più solido e l'uso del medesimo affatto generale per tutte le sostanze organiche. E coll'aggiunta di attrezzi appropriati lo rendono pratico per tutti i laboratori anche privati ed industriali che siano forniti dell'energia elettrica anche in quantità limitata, oppure la derivino dalle condutture pubbliche per uso di illuminazione e per forze meccaniche. L'apparecchio quale ora sarà posto in commercio (4), consta di un tubo col relativo apparecchio di elettrocombustione, fissato con pinza sopra un sostegno speciale metallico, munito di serrafili, di un piccolo reostata a corsoio e della conduttura per l'ossigeno; va unito qualora, come diremo, la sostanza lo richieda, con un tubo a perossido di piombo (fig. 3) contenuto in una stufetta di rame ed amianto scaldata con lampada: ciò che si vede nel prospetto generale (fig. 1). A questi apparecchi vanno uniti i tubi di assorbimento per l'acqua e l'anidride carbonica sorretti da apposito sostegno.

La quantità di corrente necessaria è di  $3\frac{1}{2}$  a 4 ampère con una tensione di 20 volta circa.

Il tubo di combustione è stato mantenuto identico a quello già descritto. L'apparecchio di elettrocombustione si adatta al tubo mediante un tappo ad un foro di ottimo caucciù o preferibilmente di sughero. Esso (fig. 2) consta

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

(2) Questi Rendiconti. Vol. VII, 2° sem., 1898, pag. 215.

(3) Nel frattempo H. N. Morse e L. S. Taylor hanno pubblicato un metodo che si assomiglia alquanto al nostro. Chem. Cent. Blatt., 1905, II, 509.

(4) È in vendita presso le « Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf », Chaussee-Strasse 3, Berlin N.

di due parti metalliche, la superiore può essere di ottone nichelato o di argento, l'inferiore è preferibile che sia di argento.

La parte metallica superiore *a* è foggiate a tubo conico, porta all'esterno un occhiello serrafili ed internamente è saldato un filo di argento *d* del

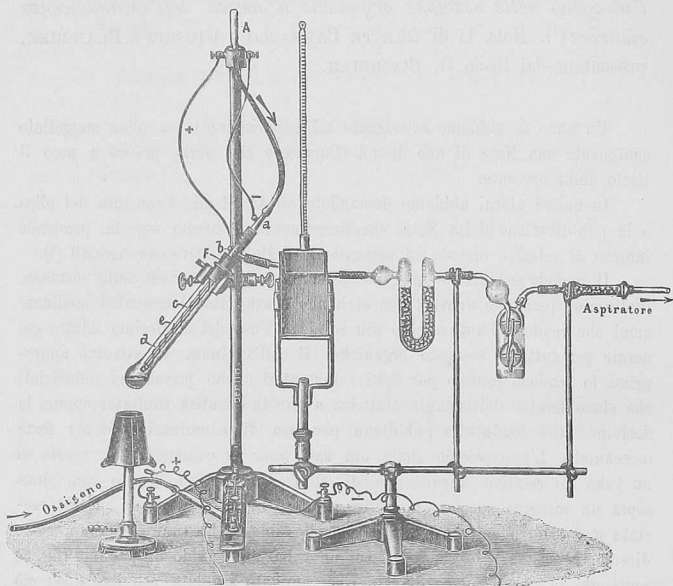


Fig. 1.

diametro di mm. 1,5 circa, lungo 23 cm. e terminante con un uncino di platino *g*. Serve come reoforo e come adduttore della corrente di ossigeno; va unito con un tubo di gomma forte alla parte metallica inferiore *b*.

Questa ha la forma quale si vede dalla figura, porta all'esterno l'altro occhiello serrafili e lateralmente il tubo di svolgimento *h* dei prodotti della combustione; nel suo interno alla parte superiore è fissato a tenuta d'aria un tubo di porcellana *a*, del diametro esterno di mm. 5 circa, che in alto sporge per alcuni millimetri e giova ad isolare le due parti metalliche *a* e *b*, si prolunga in basso per una lunghezza di cm. 23 circa e riceve dalla parte metallica *a* l'ossigeno, che conduce nell'interno. Essa inoltre è attraversata dal filo di argento *d*.

Il pezzo metallico *b* nella parete interna, esternamente però al tubo di porcellana, porta attaccato un uncinetto di platino *f*. Tutte le parti di questo pezzo destinate a venire in contatto coi prodotti della combustione sono fortemente platinare. Dagli uncini *f* e *g* si svolge, tutt'intorno alla parte che resta scoperta della canna di porcellana, una spirale in filo di platino-iridio, del diametro di 0,2 mm., per una lunghezza di 15 cm. circa e dello sviluppo totale di 30 cm., la quale viene tenuta discosta dal tubo di porcellana mediante ponticelli di biscuit o di filo di platino, *i*. Il pezzo metallico *b* mediante il tappo si innesta alla canna di combustione.

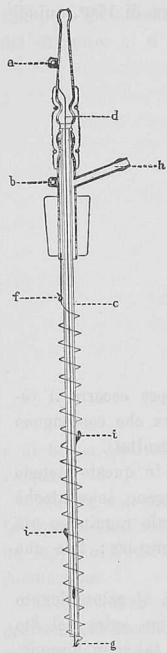


FIG. 2.

Il sostegno è a tre piedi, su due dei quali sono fissati i serrafili per la corrente e sul terzo sta un reostata a corsoio inserito nel circuito.

L'asta del sostegno è cava, in tutta la sua lunghezza, e contiene i due conduttori isolati che partono dai serrafili inferiori e vanno a due serrafili fissati alla sommità del sostegno sopra un blocco cilindrico di ebanite, dai quali due ultimi partono i reofori che vanno ad attaccarsi agli occhielli dell'apparecchio. Nell'interno dell'asta passa ancora un tubo di vetro o di rame che conduce l'ossigeno, mediante un tubetto di gomma, al cono *a*.

#### Descrizione del metodo.

Il metodo serve senza eccezioni a tutte le sostanze solide, e, per l'esecuzione, valgono i particolari già esposti nella prima Nota. Anche le sostanze molto volatili quali l'acido benzoico, la naftalina ecc., danno buoni risultati purchè si usi molta cautela, regolando sia l'incandescenza del filo, sia la corrente di ossigeno ed il riscaldamento esterno.

Un particolare degno di nota in questo ultimo caso è quello che invece di riscaldare dal basso l'ossido di rame, col quale è mescolata la sostanza, conviene meglio, tenendo in mano la lampada, riscaldarlo volgendo il dardo della fiamma dall'alto in basso sul bulbo del tubo fino quasi a combustione finita.

Per sostanze difficili a bruciare si sostituisce all'ossido di rame il cromato di piombo e si porta alla fine a forte incandescenza la parte in cui si trova il cromato.

Per le sostanze contenenti solo carbonio ed idrogeno, si attaccano di-

rettamente gli apparecchi assorbenti al tubo laterale *h*. Quando invece si ha a che fare con sostanze contenenti azoto, alogeni e solfo, bisogna interporre il tubo a perossido di piombo della fig. 3 che durante la combustione si mantiene alla temperatura di 170°-180°. Un tubo a perossido di piombo è servibile per oltre 15 combustioni; prima di cominciarlo ad usare è necessario seccarlo in corrente di ossigeno ed alla temperatura di 170°, quindi si serba in essiccatore.

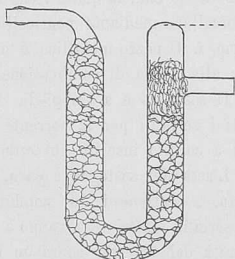


Fig. 3.

Per le sostanze azotate, con questo metodo, non sempre occorre il tubetto a perossido di piombo; la maggior parte delle sostanze che contengono azoto non collegato all'ossigeno danno egualmente buoni risultati.

Facciamo di nuovo notare che ha grande importanza in questo metodo il fatto che la sostanza brucia in una corrente calda di ossigeno, inquantochè esso passando attraverso la canna su cui è avvolta la spirale raggiunge già prima di venire in contatto colla sostanza un'alta temperatura: tale che alle volte esime dal riscaldamento esterno.

Quando la sostanza comincia a bruciare, aggiungendosi al calore dovuto alla corrente quello di combustione della sostanza, le prime spire del filo di platino vengono portate a più alta temperatura ed in tal caso bisogna, col reostato fissato al sostegno, aumentare la resistenza per ridurre l'incandescenza del filo; se ne impedisce così, in ogni caso, la fusione. Con una buona manutenzione il filo si conserva bene e può servire per numerosissime combustioni senza diventare fragile e rompersi. Questo del resto avviene, caso mai, solo nei due giri inferiori della spirale tutt'al più o in contatto con l'uncino di platino se la congiunzione non è perfetta.

Per le sostanze liquide poco volatili serve questo stesso apparecchio: la sostanza può essere pesata in tubo tarato o in pallina di vetro che si infrange al fondo del tubo, e quindi si mescola all'ossido di rame.

Per sostanze liquide aventi un punto di ebollizione molto basso o assai volatili in genere, si adotta una disposizione che a noi ha servito bene in ogni caso e ci ha dato buoni valori anche col benzolo.

Invece del tubo ordinario da combustione si adopera un tubo (fig. 4) dello stesso diametro e della stessa lunghezza, rispetto alle parti più larghe, che però all'estremo inferiore porta una codetta aperta lunga 3 cm. circa, del diametro di 6 mm. a cui viene fissato un tubo di gomma a pareti spesse

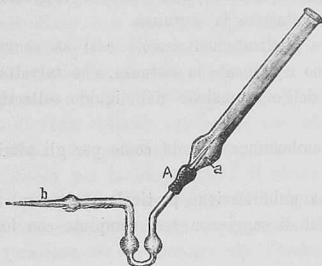


Fig. 4.

e di buona qualità, vale a dire che al disotto di  $120^{\circ}$  non emetta sostanze volatili.

Prima dell'analisi l'apparecchio si calcina come nei casi precedenti; si fa a meno dell'ossido di rame, e si avrà invece l'avvertenza di chiudere con un tappo di vetro il tubo di gomma connesso alla codetta della canna da combustione.

La sostanza si pesa in un tubicino a bolle, di forma speciale (fig. 4) previamente seccato e tarato. Per riempirlo si aspira con un tubo sottile di gomma dall'estremo *a*, tenendo immerso l'altro estremo *b* nel liquido, quindi si fondono le due punte con un dardo a gas. Il diametro del tubetto è tale che può venire fissato a tenuta perfetta alla gomma, come si vede dalla fig. 4.

Secondo la natura della sostanza da analizzare si monta l'intero apparecchio come si disse innanzi, quindi si toglie il tappo di vetro che chiudeva il tubo di gomma ed al suo posto s'introduce rapidamente il ramo *a* del tubo a bolle, dopo averne con una lima ed una pinza tagliata la parte fusa dello estremo capillare, facendolo arrivare sino ad un cm. di distanza circa dalla prima spira del filo di platino. L'altro estremo *b* si congiunge a mezzo di un tubo di gomma con un gazometro riempito di aria, intercalando un attivo apparecchio di lavaggio.

A questo punto si manda alla incandescenza la spirale di platino e si attiva la corrente di ossigeno; quando la canna da combustione è rovente, si spezza con una pinza, attraverso al tubo di gomma istesso, l'estremo *b* dell'apparecchio a bolle, aprendo contemporaneamente il passaggio all'aria del gazometro col quale è congiunto. La corrente d'aria si regola, sia osservando come gorgoglia nelle bolle del portasostanza, sia dall'aumento dell'incandescenza delle prime spire dal filo di platino.

Le sostanze bruciano così in modo assai regolare e perfetto, e non danno luogo alla più piccola esplosione purchè non si interrompa bruscamente la corrente di aria che volatizza la sostanza.

L'operatore deve giudicare nei singoli casi se convenga o no scaldare lievemente il tubicino contenente la sostanza, che talvolta si raffredda soverchiamente in causa dell'evaporazione del liquido sollecitata dalla corrente d'aria.

La fine della combustione si nota come per gli altri casi.

In una prossima pubblicazione particolareggiata sul metodo, pubblicheremo anche le analisi di saggi con esso compiute con buon esito.

**Chimica.** — *Prodotti di condensazione dell'acido rodanico colle aldeidi.* Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Chimica.** — *Sopra alcuni derivati solfonici dell'anidride naftalica.* Nota di G. BARGELLINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Chimica.** — *Sull'ergosterina.* Nota del dott. D. OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

**Chimica.** — *Su una nuova reazione colorata della colesterina.* Nota del dott. D. OTTOLENGHI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.