

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

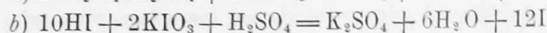
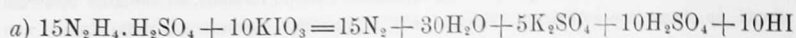
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

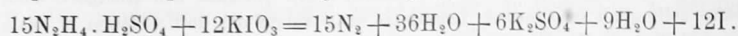
1906

Chimica. — *Sul dosaggio iodometrico dei sali d'idrazina e sul loro impiego nelle analisi volumetriche* ⁽¹⁾. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nell'anno 1899 pubblicai nella Gazzetta Chimica Italiana (vol. XXIX, parte I, pag. 265), un nuovo metodo per il dosaggio dell'idrazina fondato sulla reazione che avviene fra questa e l'acido iodico. Mescolando infatti un sale d'idrazina con un iodato, si ha sviluppo di azoto e l'acido iodico viene ridotto in iodio. La reazione avviene in due fasi:



e può essere espressa dalla seguente eguaglianza finale:

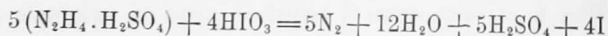


Si può quindi determinare quantitativamente l'idrazina misurando l'azoto sviluppato o meglio, dopo aver cacciato per ebollizione lo iodio messo in libertà, titolando l'eccesso di iodato, con iposolfito sodico previa aggiunta di ioduro ed acidificazione con acido solforico.

Questa mia Nota venne riassunta dal *Chemisches Central-Blatt* 1899, vol. II, pag. 45; dal *Bulletin de la Société chimique de Paris* 1900, tomo XXXIV, pag. 353 e dal *Deuxième Supplément au dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz*, fascicolo 45°, pag. 250.

In questi due ultimi periodici peraltro, in modo inesatto, perchè secondo gli autori della recensione parrebbe si dovesse dosare lo iodio messo in libertà, mentre io asserisco di non potersi *naturalmente pensare ad una titolazione del iodio separatosi poichè l'iposolfito lo ridurrebbe a ioduro il quale, alla sua volta, trovandosi in soluzione acida, reagirebbe coll'eccesso di iodato*.

Due anni dopo il Riegler ⁽²⁾ propose « Eine einfache gasvolumetriche Bestimmungsmethode des Formaldehyds » il quale consiste nel far reagire la formaldeide con una soluzione titolata d'idrazina e nel rititolare l'eccesso di questa mediante l'acido iodico che pone in libertà tutto l'azoto dell'idrazina, non combinata, secondo l'equazione:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ *Zeitschrift für analytische Chemie*, 40 (1901), pag. 92.

Come è evidente, tale eguaglianza non differisce da quella data da me se non per essere stata divisa per tre. Anzichè l'apparecchio Schultze-Tiemann egli molto opportunamente adopera per il dosaggio dell'azoto l'azotometro Knopp-Wagner a spostamento d'aria.

Il Riegler si è servito ulteriormente della reazione fra iodati ed idrazina per creare nuovi metodi gazometrici di numerose sostanze; ma non accenna mai al mio metodo apparso altresì, benchè con molto ritardo, nella stessa *Zeitschrift für analytische Chemie* [40 (1901), pag. 420] anteriormente alla massima parte delle pubblicazioni del Riegler.

Nè questi fu sempre felice nell'impiegare l'idrazina, come ad esempio nel suo « Eine neue gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Zuchers »⁽¹⁾.

Anche De Girard e De Saporta nella loro « Note sur l'emploi du sulfate d'idrazine dans les analyses gazométriques »⁽²⁾ credettero di poter consigliare il solfato d'idrazina pel dosaggio gazometrico del glucosio; ma lo scorso anno in una mia Nota « Sull'impiego dell'idrazina nei dosaggi gazometrici »⁽³⁾ rilevai come fosse errata la loro equazione in quanto che non tien conto dell'azione dell'idrazina sull'ossidulo di rame; e come non si possa eseguire un dosaggio rigoroso del rame con soluzioni alcaline d'idrazina il cui eccesso sarebbe ulteriormente distrutto per opera di nuove quantità di sali di rame che si formano a spesa dei sali alcalini presenti e del rame già ridotto.

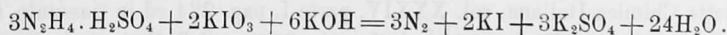
Da taluno si potrebbe obiettare che il mio metodo iodometrico di dosaggio dell'idrazina è complicato in causa della necessità di eliminare, per ebollizione, lo iodio per potere in seguito procedere alla titolazione dell'eccesso di iodato.

Ora io ho semplificato il procedimento operando in soluzione alcalina.

In tal modo avviene solamente la riduzione del iodato in ioduro e si evita che queste sostanze reagiscano tra di loro e pongano in libertà iodio.

Si limita cioè la reazione alla prima fase accennata nel principio di questa Nota.

Nel caso del solfato d'idrazina, la seguente equazione indica l'andamento del fenomeno:



I dosaggi gazometrici, eseguiti per spostamento d'aria con un nitrometro di Lunge, hanno dimostrato, come era prevedibile, che lo svolgimento di azoto è rapido e completo quanto operando con acido iodico.

⁽¹⁾ *Deutsche medicin. Wochenschrift* (1901), n. 20, pag. 317; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 40 (1901), pag. 565.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, tomo XXXI (1904), pag. 905.

⁽³⁾ *Atti della Reale Accademia dei Lincei* [5] 14, I, pag. 386.

Per ciò nel dosaggio della formaldeide secondo il metodo di Riegler è consigliabile titolare l'eccesso dell'idrazina con iodato in soluzione alcalina tanto più che è noto, per le ricerche di Pulvermacher, che mentre la formalazina non è perfettamente stabile in ambiente acido, è al contrario talmente stabile di fronte agli alcali che si può precipitare dalle sue soluzioni mediante un alcali bollente.

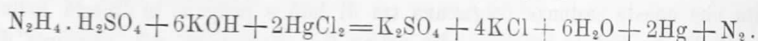
Dalla su riportata eguaglianza, si ricava che occorrono sei molecole di potassa per neutralizzare l'acidità che si libera in seguito alla distruzione delle tre molecole del solfato d'idrazina. Non si può pensare peraltro di eseguire un dosaggio alcalimetrico impiegando una quantità nota di una soluzione titolata di potassa e determinandone poi l'accesso utilizzando come indicatori il ioduro formatosi nella reazione, l'eccesso di iodato e la salda d'amido; perchè non appena si versa l'acido, si libera iodio che dà la colorazione persistente del ioduro d'amido.

Quindi è necessario acidificare, previa aggiunta di ioduro, in modo da decomporre l'eccesso di iodato e rititolare con iposolfito tenendo conto che occorsero due molecole di iodato per distruggerne tre d'idrazina.

Operando in tali condizioni si impedisce la formazione dello iodio e si può procedere direttamente alla determinazione dell'eccesso di iodato.

* * *

Nella seduta dell'8 novembre 1903 alla Società Chimica di Roma feci una comunicazione « Sul dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati » intrattenendomi in modo particolare sul dosaggio gasometrico dei sali di mercurio coll'idrazina in soluzione alcalina, dimostrando che l'andamento della reazione si doveva esprimere colla seguente eguaglianza:



Un riassunto di questa comunicazione apparve nel n. 16, a pag. 113 dei Rendiconti della Società e la Nota originale pubblicata per intero nei Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei (5) 12, II, 376-381 e nella Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV, parte I, pag. 224 ed in riassunto nel Chemisches Central-Blatt 1904, vol. I, pag. 213 e nel Bulletin de la Société chimique de Paris, vol. XXXII, pag. 829.

Nel 1905 Erich Ebler in un opuscolo pubblicato ad Heidelberg, intitolato « Analytische Operationen mit Hydroxilamin und Hydrazinsalzen » si occupa egli pure, fra altro, di dosare i sali di mercurio con soluzioni alcaline di idrazina. In questa pubblicazione (nota a pag. 50) dopo aver premesso che le sue ricerche erano in massima parte compiute quando comparve il mio lavoro sulla stessa reazione, dichiara di aver ottenuto risultati concordanti coi miei.

In seguito l'Ebler ha pubblicato parte del contenuto del suo opuscolo in due memorie nella Zeitschrift für anorganische Chemie 1905, vol. 47, pag. 371 e 377.

Con mia sorpresa ho rilevato che nella seconda di queste Note intitolata: « Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilber durch Hydrazinsalze, und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze » l'Ebler ha soppresso non solo le dichiarazioni su riportate, ma qualsiasi accenno al mio lavoro. Tale soppressione, nell'articolo comparso in un giornale scientifico così diffuso come la Zeit. für an. Chemie lascia supporre, a mio riguardo, che facendo la citazione, l'Ebler abbia dubitato di menomare l'originalità delle sue ricerche.

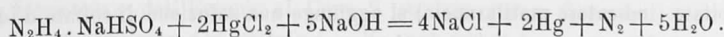
Oltre che per via gasometrica, l'Ebler propone di determinare i sali di mercurio volumetricamente.

All'uopo tratta con ammoniaca la soluzione mercurica, fortemente acida per acido cloridrico, aggiunge poscia un eccesso di una soluzione titolata d'idrazina e riscalda sino a completa separazione del mercurio. Dopo aver portato a volume, titola, sopra una parte aliquota, l'idrazina rimasta inalterata, col metodo di Stollé, cioè collo iodio in presenza di bicarbonato sodico.

A me pare che volendo dosare volumetricamente i sali di mercurio col solfato d'idrazina, sia più semplice procedere come segue.

Ad una soluzione concentrata di solfato d'idrazina, della quale non è necessario conoscere il titolo, neutralizzata (servendosi come indicatore del metilarancio) si aggiunge un eccesso noto di una soluzione $\frac{1}{2}$ normale di soda, e poscia la soluzione del sale di mercurio della quale si vuole stabilire il titolo. Si scalda, affinchè meglio si raccolga il precipitato, indi o si porta a volume e se ne preleva una parte aliquota, oppure si filtra, si lava ripetutamente il filtro e si determina l'alcalinità del liquido filtrato con acido $\frac{1}{2}$ normale.

Impiegando il cloruro mercurico la reazione è rappresentata dall'egualianza:



Ne viene quindi che cinque molecole dell'alcali corrispondono a due di sublimato.

Le numerose esperienze che io ho eseguito con soluzioni decimo normali di cloruro mercurico nelle quali si conteneva una quantità pressochè uguale di sale marino, mescolanza questa nella quale più comunemente avviene di dover dosare il sublimato, mi hanno convinto della semplicità ed esattezza del metodo.

Esso è ridotto ad un vero dosaggio alcalimetrico, per il quale non occorrono che soluzioni di acidi e di alcali titolati delle quali comunemente si dispone in laboratorio.

*
* *

Discordi sono gli apprezzamenti sulla bontà dei vari metodi sinora proposti pel dosaggio volumetrico dei persolfati e che si fondano sulla determinazione del potere ossidante di questi sali.

Così quello Le Blanc ed Eckardt ⁽¹⁾ riconosciuto inesatto da Mondolfo e Namias darebbe buoni risultati secondo Peters e Moody ⁽²⁾, i quali alla loro volta condannano il metodo iodometrico di Namias e Mondolfo ⁽³⁾. Il Tarugi ⁽⁴⁾ pure contesta la bontà dei metodi ora citati e dichiara altresì che quello di Grützner ⁽⁵⁾ dà in pratica risultati poco soddisfacenti tanto da dover correggere i valori che si ottengono, con delle cifre abbastanza oscillanti.

Perciò il Tarugi consiglia di dosare i persolfati determinando l'acido che questi mettono in libertà allorchè si fanno bollire, per 20 minuti, le loro soluzioni acquose.

Marie e Bunel ⁽⁶⁾ trovano insufficienti i 20 minuti di ebollizione, che consigliano di protrarre per non meno di 35 minuti. Inoltre per accelerare la decomposizione, essi aggiungono alcool metilico che in parte si trasforma in aldeide.

Pannain ⁽⁷⁾ impiega l'idrazina e titola il persolfato gasometricamente collo stesso procedimento da me proposto pel dosaggio dei sali di mercurio. Questo metodo semplicissimo e che non implica l'uso di soluzioni titolate ha l'inconveniente, come dimostrano le tabelle del Pannain, e come ho potuto controllare io stesso, di dare percentuali superiori al vero pur ammettendo la purezza assoluta del persolfato impiegato.

Perciò ho ritenuto opportuno di riprendere questo dosaggio dei persolfati coll'idrazina convertendolo in volumetrico.

Si utilizzano così i due principi sui quali si basano gli altri metodi, cioè del potere ossidante dei persolfati e dell'acido che viene posto in libertà per decomposizione di questi ed ossidazione dell'idrazina.

Il procedimento è il seguente: ad una soluzione neutra o resa tale di persolfato (indicatore metilarancio) si aggiunge una soluzione di solfato d'idrazina neutralizzata con potassa, poscia una quantità nota di una soluzione titolata di potassa.

Si agita e dopo 5 minuti si rititola l'eccesso di alcalinità.

⁽¹⁾ Zeitschrift für Electrochemie, 1898-1899, pag. 355.

⁽²⁾ Am. J. of sc., t. 12, pag. 367.

⁽³⁾ Chemiker Zeitung, t. 23 (1899), pag. 699.

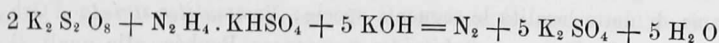
⁽⁴⁾ Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXII (1902), parte II^a, pag. 383.

⁽⁵⁾ Arch. d. Pharm., t. 237, pag. 367.

⁽⁶⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tomo XXIX (1903), pag. 930.

⁽⁷⁾ Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV (1904), parte I^a, pag. 500.

L'andamento della reazione è il seguente:



occorrono cioè cinque molecole di potassa per saturare l'acido che si pone in libertà nella reazione.

Questo procedimento è sensibile, rapido e si presta anche per i sali di ammonio che col metodo di Tarugi esigerebbero una complicazione.

Analizzando una soluzione di persolfato potassico, di Kahlbaum, contenente 1,76 % di sale si sono avuti i seguenti risultati:

Metodo Pannain	Metodo Tarugi (40' di ebollizione)	Metodo Marie e Bunel	Metodo Rimini
1,848	1,458 — 1,531	1,587 — 1,618	1,562 — 1,657.

Con una soluzione di persolfato ammonico, pure di Kahlbaum, del titolo 1,13 % si è avuto col metodo Marie e Bunel 0,982 % mentre col mio metodo in due dosaggi consecutivi si è avuta una percentuale 0,992.

Fatta quindi eccezione pel metodo gasometrico Pannain, si sono ottenute percentuali sufficientemente concordanti tra di loro, ed in ispecie paragonando il mio metodo con quello di Marie e Bunel; inferiori tutte al calcolato, ma certo non eccessivamente, quando si consideri la difficoltà che i persolfati analizzati fossero assolutamente puri.

È ovvio che le soluzioni neutre di solfato d'idrazina potranno trovare applicazioni analoghe in analisi volumetrica.

Geologia. — *Sull'Eocene di Capo S. Andrea presso Taormina* (1). Nota del dott. GIUSEPPE CHECCHIA-RISPOLI, presentata dal Corrispondente G. DI STEFANO.

L'esistenza dell'Eocene al Capo S. Andrea presso Taormina (prov. di Messina) fu indicata per la prima volta nel 1886 dal prof. Giov. Di Stefano, il quale trovò allora varî pezzi di calcare nummulitico sparsi sulla spianata del Tondo.

L'anno appresso egli constatò che quei pezzi provenivano dal calcare in posto, intercalato fra le marne varicolori del ciglio interno della pittoresca spianata (2), L'Eocene al Capo S. Andrea fu nel 1887 riconosciuta anche dal

(1) Lavoro eseguito nel Museo Geologico della R. Università di Palermo.

(2) Di Stefano Giov., *Lettere sulla struttura geologica del Capo S. Andrea presso Taormina* (Natur. Sicil., a. VI, 1886-87).