

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica — *Analisi della lega rame-manganese. Titolazione diretta di ferro e manganese esistenti in una stessa soluzione.*  
Nota del dott. E. AZZARELLO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Avendo avuto occasione di analizzare delle leghe contenenti in media il 95 % di rame ed il 5 % di manganese e per le quali era condizione essenziale quella di contenere solo piccolissime quantità di ferro, sono stato indotto a ricercare un metodo di analisi il quale, oltre a fornire risultati esatti, presentasse quella rapidità e quella semplicità che tanto sono indispensabili in un laboratorio di chimica tecnologica.

La separazione del rame dal ferro e dal manganese viene eseguita facilmente con diversi metodi e fra questi è molto comodo ed elegante quello elettrolitico. La separazione del ferro dal manganese invece non riesce sempre tanto semplice, specie quando uno di questi due elementi trovasi solo in piccolissime proporzioni. Avendo preso in esame parecchi fra i moltissimi metodi proposti all'uopo, in alcuni non ho riscontrata quella celerità o quella semplicità tanto necessaria, per altri ho dovuto convincermi che non si prestano tanto bene al caso presente (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Oltre ai comuni metodi all'ammoniaca, al carbonato di bario, al succinato sodico e all'acetato (Mittasch, Z. f. anal. Ch., 42 [1903], pag. 492; Brunch, Ch. Ztg. [1904], pag. 1513; Funk, Z. f. angew. Ch., 18 [1905], pag. 1687; Z. f. anal. Ch., 45 [1906], pag. 181), ho preso in esame ancora il metodo al carbonato ammonico (Herschel, Ann. de ch. et phys. [3], 49 [1856], pag. 306; Schwartzberg, Ann. d. Ch. u. Pharm., 97 [1856], pag. 216), quello al solfato sodico (Kessler, Z. f. anal. Ch., 11 [1872], pag. 258; 18 [1879], pag. 3), quello al clorato potassico (Beilstein e Jawein, Ber., 12 [1879], pag. 1528; Hampe, Ch. Ztg., 7 [1883], pag. 73 e 9 [1883], pag. 1478; Jesse Jones, Monit. Scientif., luglio 1895), quello al carbonato monosodico (Meineke, Z. f. angew. Ch., 1 [1888], pag. 227), quello all'idrossilamina (Jannasch e Rühl, Chem. Centr., 1905, II, pag. 706) e quello alla piridina (Moor e Miller, Am. Ch. Soc., 30 [1908], pag. 593).

Due metodi da prendersi in considerazione, ma che non presentano quella rapidità che mi propongo, sono quello di Krieger (Ann. d. Ch. u. Pharm., 88 [1853], pag. 261) e quello di Bollenbach e Luchmann recentemente pubblicati (Chem. Centr., 1909, I, pag. 44). Secondo il primo metodo si precipitano simultaneamente ferro e manganese con carbonato ammonico, si pesa il precipitato dopo calcinazione e quindi si titola in esso l'ossido manganoso-manganico o l'ossido ferrico. Il secondo metodo consiste nel titolare ferro e manganese in porzioni aliquote della stessa soluzione e cioè in una si dosa il ferro con permanganato potassico, nell'altra ferro e manganese ossidandoli in soluzione alcalina con ferricianuro di potassio e titolando con permanganato il ferrocianuro formatosi.

Anche i metodi elettrolitici non sono realmente pratici (Classen e Reis, Ber., 14; Classen, Ber., 14, pag. 2771; Classen e Ludwig, Ber., 18; Hollard e Bertiaux, Bull. soc. chim., 29 [1903], pag. 926; ecc.).

Ho potuto però constatare che, separato elettroliticamente il rame dalla soluzione solforica della lega, si possono successivamente dosare in essa con esattezza e rapidità ferro e manganese l'uno dopo l'altro accoppiando i metodi volumetrici di Margueritte <sup>(1)</sup> per il primo, e di Volhard-Wolff <sup>(2)</sup> per il secondo. Così in base ad un'unica pesata e senza ricorrere a frazionamenti della soluzione come consigliano Classen <sup>(3)</sup> e Lunge <sup>(4)</sup> (ciò che oltre ad essere poco comodo non sempre è possibile fare o per la poca quantità di campione disponibile o per la troppo esigua proporzione di uno degli elementi da dosare) si arriva in un sol giorno a completare l'analisi di diversi campioni di rame-manganese.

In soluzione acida infatti si titola benissimo un sale ferroso in presenza di manganese per mezzo del permanganato potassico <sup>(5)</sup> ed una volta ottenuta la esatta ossidazione del ferro si può procedere con grande semplicità sullo stesso liquido alla determinazione del manganese col metodo Volhard-Wolff previa separazione del ferro con ossido di zinco. In questo caso basta togliere dal manganese trovato quello introdotto in soluzione durante la titolazione del ferro.

Che tale accoppiamento sia stato da altri sinora eseguito non mi risulta.

Ecco il modo di operare:

Gr. 1 circa di lega si sciogliono in 10 cc. di ac. nitrico, del p. sp. 1,2, in un bicchiere di vetro di Jena di forma alta, della capacità di 200 cc., coperto con vetro da orologio. Dopo che la reazione si è rallentata, si riscalda a b. m. fino a completa soluzione, si aggiungono 2 cc. di ac. solforico conc. e si evapora a b. m. fino quasi a secco, quindi si elimina l'eccesso di ac. solforico scaldando cautamente a bagno di sabbia fino a che non si svolgono più vapori acidi. Dopo raffreddamento si aggiunge un po' d'acqua acidulata con ac. solforico, si scalda sino a completa dissoluzione

<sup>(1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3], 18 (1846), pag. 244; vedi anche Skrabal, Oesterr. Ch. Ztg., 13, (1910), pag. 1.

<sup>(2)</sup> Guyard, Bull. soc. chim., 6 (1863), pag. 89 e Chem. News, (1863), pag. 292; Winkler, Z. f. anal. Ch., 3 (1864), pag. 423; Habich, Z. f. anal. Ch., 3 (1864), pag. 474; Morawski e Stingl, J. f. prakt. Ch., N. S., 18 (1878), pag. 96; Volhard, Ann. d. Ch. u. Pharm., 198 (1879), pag. 318; Meineke, Ref. d. anal. Ch., 3 (1883), pag. 337 e 5 (1885), pag. 1; Liebig's Ann., 189, pag. 239; Stahl u. Eisen, 4, pag. 702; Särnström, B. u. H. Ztg., 40 (1882), pag. 425; Wolff, Stahl u. Eisen (1891), pag. 377; confronta anche Fischer, Z. anal. Ch., 48 (1909), pag. 751 e de Konink, Chem. Centr., (1904), I, pag. 1429 e II, pag. 64.

<sup>(3)</sup> Ausg. Method. d. anal. Ch., I, pag. 468 (1901).

<sup>(4)</sup> Ch. tec. Unt. meth., II, pag. 236 (1905).

<sup>(5)</sup> Kessler, Pogg. Ann., 118, pag. 41 e 119, pag. 225; Zimmermann, Ber., 14 (1881), pag. 779 e Ann. d. Ch. u. Pharm., 213 (1882), pag. 302; Manchot, Ann. d. Ch. u. Pharm., 325 (1902), pag. 105.

(se sono presenti piccole quantità di silice e di solfato di piombo si separano per filtrazione e si dosano con i soliti metodi), si aggiungono 3 cc. di ac. solforico conc., si diluisce a 150 cc. ed il liquido, *preventivamente riscaldato a circa 60°*, si sottopone ad elettrolisi usando elettrodi di Winkler (1), una corrente di 0,3 Amp. per dm.<sup>2</sup> ed una tensione di 1,7-1,8 Volts (2).

Dopo circa 5 ore la deposizione del rame è completa, si stacca allora il catodo, dopo di averlo lavato con un po' d'acqua senza interrompere la corrente, si finisce di lavare, si essicca con le solite precauzioni e si pesa.

Il liquido restante, contenente le prime acque di lavaggio del catodo e nel quale si ritorna ad immergere l'anodo, si scalda e, agitando, si tratta con pochissima acqua ossigenata al 3 %, goccia a goccia, sino a dissoluzione del precipitato di ossidi di manganese e di ferro ed a distruzione delle eventuali piccole quantità di ac. permanganico formatesi durante l'elettrolisi (3). Quindi si tratta con una soluzione di permanganato N/100 sino a colorazione rosa onde distruggere l'eccesso di acqua ossigenata, tenendo conto del permanganato consumato e che corrisponde ad una quantità di manganese allo stato di sale manganoso che indicheremo con A (1 cc. di KMnO<sub>4</sub> N/100 dà gr. 0,00011 di Mn) (4). Si versa allora il liquido in un pallone adatto, si riduce con zinco, e con le solite norme si dosa il ferro con la suddetta soluzione di permanganato (1 cc. = gr. 0,00056 di Fe) (5). Si avrà così un'altra quantità di manganese allo stato di sale manganoso introdotto in soluzione e che indicheremo con B (6). In seguito si neutralizza la maggior parte dell'acido con soda caustica, si aggiunge un piccolo eccesso di ossido di zinco sospeso nell'acqua e con le dovute precauzioni si titola il manganese totale con permanganato N/10 (titolato nelle stesse condizioni in cui si dovrà operare; 1 cc. = gr. 0,00165 di Mn) (7). Sottraendo A + B dal manganese totale trovato si ottiene la quantità di manganese contenuta nella soluzione primitiva.

(1) Ber. (1899), pag. 2192.

(2) Alla fine dell'operazione si hanno 0,27 Amp. e 2,5 Volts.

(3) Usando un anodo costituito da un cilindro di rete di filo di platino, alto 50 mm. e con 12 mm. di diametro, si ottiene su di esso un deposito relativamente molto aderente e si verifica quasi mai durante l'elettrolisi la formazione di ac. permanganico. In questo caso riesce più facile portare il deposito in soluzione facendo arrivare direttamente su di esso l'acqua ossigenata.

(4)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$ .

(5) È consigliabile controllare una volta tanto il contenuto in manganese di questa soluzione trasformando il permanganato in sale manganoso e dosando poi il manganese col metodo Volhard-Wolff.

(6)  $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

(7)  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnO} = \text{K}_2\text{O} + 5\text{MnO}_2$ .

Riporto qui i risultati ottenuti applicando il suddetto metodo di analisi sopra miscele di soluzioni titolate di solfato di rame, di manganese e di ferro:

	I		II		III	
	Calcolato	Trovato	Calcolato	Trovato	Calcolato	Trovato
Cu %	95,00	94,96	90,00	90,02	96,36	96,31
Mn "	4,50	4,53	9,00	8,95	3,05	3,06
Fe "	0,50	0,48	1,00	0,97	0,59	0,60

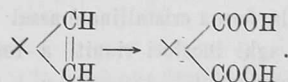
Una lega di rame e manganese diede in nove diverse analisi i seguenti numeri:

	Seguendo il metodo proposto da Lunge <sup>(1)</sup>	
	I	II
Cu %	94,86	94,87
Mn "	4,60	4,64
Fe "	0,42	0,38
Pb "	tracce	tracce

	Seguendo il metodo descritto nella presente Nota						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu %	94,85	94,85	94,84	94,87	94,85	94,87	94,86
Mn "	4,59	4,64	4,61	4,64	4,62	4,63	4,59
Fe "	0,45	0,42	0,44	0,40	0,43	0,40	0,40
Pb "	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce

**Chimica.** — *Ricerche sulla stricnina e brucina* <sup>(2)</sup>. Nota di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Come hanno reso assai probabile le interessanti ricerche di Hermann Leuchs sull'ossidazione della stricnina e brucina, nella molecola di questi due alcaloidi dovrebbe esser presente un doppio legame, che, nell'ossidazione, dovrebbe dar origine ai due carbossili dell'acido striconico e brucinico <sup>(3)</sup>



Uno di noi (Ciusa) ha già da un certo tempo intrapreso delle ricerche su questi alcaloidi, ed ora per prender data comunichiamo i risultati otte-

<sup>(1)</sup> Loco cit.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Bologna.

<sup>(3)</sup> Berichte 41, 1711, 4393; 42, 770-2494-2681-3067-3703.