

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica. — *Sulla determinazione dell'acido nitrico mediante i sali di cinconamina* ⁽¹⁾. Nota del dott. P. GAMMARELLI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

• Dalla corteccia di *Remija purdeiana* Arnaud (Comp. Ren. 93 p. 593) estraeva nel 1881 un nuovo alcaloide, la cinconamina $C^{19}H^{24}N^2O$ e ne descriveva alcuni sali, fra i quali caratteristico il nitrato per la quasi insolubilità nell'acqua acidulata. Basandosi su questa proprietà, egli (Comp. Ren. 99 p. 190) suggeriva più tardi un metodo pel dosamento dei nitrati contenuti nelle acque naturali e nelle piante, metodo che per la semplicità della manipolazione e per trovarsi ora in commercio i sali di cinconamina abbastanza puri, sarebbe giustamente da preferirsi agli altri metodi. Però l'autore stesso dice che il nitrato di cinconamina è un po' solubile, circa il 2 ‰ nell'acqua e consiglia infatti, per questa ragione, di lavare il nitrato di cinconamina, dapprima con una soluzione acquosa satura del medesimo e poi con una piccola quantità di acqua pura.

• Il coefficiente di solubilità del nitrato di cinconamina è abbastanza considerevole per poter asserire che il composto possa servire per base di un metodo analitico quantitativo per pesata; ed inoltre non si conosce come si comportano i sali di cinconamina coi nitriti: perciò, dietro consiglio del prof. L. Balbiano, ho intrapreso uno studio accurato del metodo proposto dall'Arnaud ed ho studiato pure come si comportano le soluzioni dei nitriti metallici coi sali di cinconamina.

• Mi sono servito per questo studio di un campione di cinconamina, preparato dal prof. Koerner ⁽²⁾, che fondeva a 184°,5 e che all'analisi diede:

	trovato	calcolato per $C^{19}H^{24}N^2O$
C	77,51	77,02
H	8,6	8,1
N	9,74	9,45

• Mi sono servito pure del cloridrato di cinconamina del commercio, il quale venne dapprima convertito in nitrato col nitro; ricristallizzato il nitrato ripetutamente dall'alcool bollente; indi messa in libertà la base con idrato sodico, estratta e cristallizzata dall'etere.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Il prof. G. Koerner gentilmente metteva a mia disposizione un campione di cinconamina in bei cristalli; di questo dono gli faccio i più vivi ringraziamenti.

« Si ebbe in bei cristalli prismatici fusibili a 185° e che all'analisi diedero il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{24}N^2O$
C	77,23	77,02
H	8,64	8,1
N	9,48	9,45

« Il nitrato di cinconamina che mi servì per fare la soluzione satura a temperatura ordinaria da adoperarsi nei lavaggi delle diverse determinazioni eseguite mi diede all'analisi di azoto il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{24}N^2O \cdot HNO^3$
N %	11,62	11,69

« Prima di ogni cosa determinai la solubilità del nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico, condizione nella quale l'Arnaud consiglia di fare la precipitazione. Ho sciolto perciò a caldo il nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico (1 goccia di acido al 30% in 50 c.c. di acqua), lasciato raffreddare ed introdotto il matraccio, contenente i cristalli depositatisi coll'acqua madre, in un grande bagno d'acqua, ed ivi lasciato per due giorni agitando frequentemente ed osservando la temperatura del bagno. Decantata una quantità pesata di acqua madre e pesato il residuo dell'evaporazione seccato a 100°:

I. gr. 13,4675 soluzione satura a 11°,6 lasciarono gr. 0,0291 di nitrato di cinconamina.

II. gr. 11,8435 soluzione satura a 11°,4 lasciarono gr. 0,0259 di nitrato di cinconamina; ossia:

100 p. di soluzione satura contengono a

11°,6	p. 0,21
11°,4	p. 0,21 di nitrato di cinconamina.

« Siccome nelle determinazioni fatte con nitro, adoperando cloruro o solfato di cinconamina si forma cloruro o solfato di potassio, ho voluto provare se la presenza di piccole quantità di questi sali avesse un'influenza sulla solubilità del nitrato di cinconamina.

« A tal uopo ho fatto soluzioni acquose all'1% di cloruro e di solfato di potassio che ho acidulato leggermente con acido acetico; un volume determinato di esso ho messo a contatto con un peso conosciuto di nitrato di cinconamina ridotto in fina polvere, ed il tutto abbandonato in un grande bagno di acqua alla temperatura dell'ambiente, avendo l'avvertenza di agitare sovente i recipienti chiusi contenenti la miscela. Dopo due giorni decantavo un volume aliquoto di soluzione e pesava il residuo avuto all'evaporazione a bagno maria. Per controprova raccoglieva sopra un imbuto cilin-

« Riassumo nella seguente tabella i risultati ottenuti.

	KHO ³ adoperato	Volume di acqua adoperato	Nitrato di cinconamina		Percen- tuale di KNO ³	Perdita % _o	Condizioni della precipitazione
			disseccato a 100 ottenuto	calcolato			
I	0,1054	cc. 70	gr. 0,3474	0,3742	92,83	7,17	Soluzioni fredde e neutre. Reattivo clorid. cinc. 1 % _o .
II	0,3272	" 70	" 1,1472	1,2223	93,9	6,1	
III	0,1002	" 70	" 0,338	0,3561	95,0	5,0	
IV	0,1006	" 20	" 0,3462	0,3575	96,72	3,28	Soluzione conc. boll. di nitro acida per ac. acetico. Reattivo cloridr. cincon. 1 % _o .
V	0,0997	" 19	" 0,3458	0,3543	97,5	2,5	
VI	0,1004	" 18	" 0,3442	0,3568	96,92	3,08	
VII	0,1008	" 73	" 0,3233	0,3582	90,0	10,0	

« S'intende per volume d'acqua adoperata la somma dei volumi delle soluzioni primitive, della soluzione satura di nitrato di cinconamina e di quel po' di acqua distillata colla quale si completava la lavatura del precipitato. Nelle determinazioni IV, V, VI, VII il precipitato di nitrato di cinconamina si raccoglieva in un imbuto cilindrico di vetro con tappo d'amianto e la filtrazione si aiutava colla tromba a caduta d'acqua.

« Dalle esperienze sunnotate riesce evidente che il metodo proposto dell'Arnaud non è un metodo che dia risultati attendibili. Io non credo sia possibile nella manipolazione adoperare meno di 18 a 19 centimetri cubici di liquido, ed in tal caso si ha una perdita del 2,5 al 3 %_o.

Nitrito di cinconamina C¹⁹H²⁴N²O . HNO².

« Mi sono preparato il nitrito d'argento puro cristallizzando dall'acqua calda quello ottenuto per doppia decomposizione fra nitrato d'argento e nitrito sodico. All'analisi dava il seguente risultato:

	trovato	calcolato
Ag. % _o	70,77 — 70,07	70,12

« Con tale nitrito d'argento ho fatto una soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrito sodico, soluzione che ho controllato colla soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato, il cui titolo era stato fissato con solfato ferroso-ammonico puro.

« 1 litro di soluzione contiene

	trovato	calcolato
Na NO ² gr.	6,76 — 6,9	6,9

« D'altra parte preparai una soluzione perfettamente neutra di cloridrato di cinconamina all' 1 %_o, e mescolando volumi delle due soluzioni cor-

rispondenti ai pesi molecolari dei due composti avveniva specialmente coll'agitazione, la formazione di piccoli cristalli bianchi, che bisogna tenere al buio perchè alla luce ingialliscono.

• Ho determinato l'acido nitroso colla soluzione $\frac{\%}{100}$ di permanganato potassico; da saggi fatti risultandomi che le soluzioni acquose dei sali di cinconamina riducono il permanganato potassico a freddo ho proceduto all'analisi nel modo seguente:

• Un peso determinato di nitrito di cinconamina si scioglie in acqua distillata; si mette in libertà la base insolubile nell'acqua con un leggero eccesso di soluzione di idrato sodico puro, quindi il tutto si riduce ad un determinato volume, e su parte aliquota della soluzione limpida si dosa l'acido nitroso colla soluzione $\frac{\%}{100}$ di KMnO_4 .

• Gr. 0,1896 nitrito cinconamina decomposto con NaOH e la massa portata a 100 c.c.

10 c.c. della soluzione limpida richiesero c.c. 11,2 di soluz. $\frac{\%}{100}$ KMnO_4

15 c.c. della soluzione limpida richiesero c.c. 17 di soluz. $\frac{\%}{100}$ KMnO_4 ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato
HNO^2	13,77 — 14,02	13,7

• Il nitrito di cinconamina cristallizza in piccoli prismi che fondono decomponendosi a 174° . Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e solforico diluiti, meno nell'acido acetico:

I. gr. 12,493 di soluzione satura a $13^\circ,8$ lasciarono allo svaporamento gr. 0,0734 di residuo.

II. gr. 10,3434 di soluzione satura a $10^\circ,4$ lasciarono gr. 0,0536 di residuo.

• Perciò 100 parti di soluzione contengono

a $13^\circ,8$ parti 0,63 di nitrito di cinconamina

a $10^\circ,4$ parti 0,52 " " "

• È quindi più solubile del nitrato corrispondente •.

Paleontologia. — *Fossili cretacei dell'Emilia e delle Marche.*

Nota del prof. CARLO DE STEFANI, presentata dal Socio STRUEVER.

• Dopo la pubblicazione de' miei *Studi paleontologici sulla Creta superiore e media dell'Apennino settentrionale*, ho trovato fossili cretacei in posto in molti altri luoghi dell'Appennino predetto, che accennerò partendo da quelli più settentrionali e dal versante adriatico.

• PIACENTINO. — Un lembo, che è fra quelli meglio precisati dal punto di vista stratigrafico, lo ritrovai in Val di Trebbia, presso il Perino, rimpetto Pietra Marcia, lungo la strada rotabile, poco più di 150 m. a monte dell'Osteria