

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

« All'analisi di Az, C e H ebbi i seguenti risultati:
gr. 0,2452 di sostanza diedero c.c. 20,99 di Az. alla temperatura di 7°,25
ed alla pressione barometrica di 755^{mm}.
gr. 0,2020 diedero gr. 0,5158 di CO² e gr. 0,17 di H²O, quindi in 100 p.

| | trovato | calc. per C ¹⁰ H ¹⁰ O ² . C ⁶ H ⁵ N ² H ² |
|---|---------|--|
| N | 10,40 | 10,14 |
| C | 69,60 | 69,56 |
| H | 9,3 | 8,69 |

« Il canfolenato di fenilidrazina, riscaldato sopra il suo punto di fusione (50°-100°) perde di peso e si trasforma in una resina vischiosa.

« Se la reazione fra l'acido canfolenico e la fenilidrazina ha luogo a caldo, accade violenta e si ha sviluppo di ammoniaca ».

Chimica. — Dosamento del Cromo nei prodotti Siderurgici.

Nota di G. GIORGIS (1), presentata dal Corrispondente BALBIANO.

« Dacchè M. Fremy fece notare le buone qualità che il cromo comunica all'acciajo, questo metallo prese un posto nella metallurgia del ferro e molti studi vennero fatti sull'argomento.

« Il dosamento del cromo per conseguenza veniva ad assumere una grande importanza e si spiega quindi come diversi metodi siano stati studiati e proposti.

« Se si tratta di determinare il cromo in un prodotto siderurgico che ne contenga una quantità rilevante, allora i metodi per pesata si prestano abbastanza bene; non così nel caso di un acciaio in cui il cromo raggiunge al massimo l'1 1/2 od il 2 %, con un minimo di una frazione di unità; nel qual caso un errore realmente piccolo, viene ad aumentare di molto; d'altra parte pei metodi per pesata occorre un tempo sempre considerevole ed una perizia non comune.

« Queste ultime considerazioni furono quelle che indussero diversi autori a tentare di applicare a tale dosamento i processi volumetrici.

« Avendo avuto occasione di studiare anch'io l'argomento, ne descrivo uno che mi ha dati ottimi risultati.

« Il mio metodo è basato sulla reazione osservata da Reynoso e così da lui espressa (2):

« Si l'on ajoute à une dissolution de sesquioxide de chrome dans l'hydrate de potasse, une dissolution de hypermanganate de potasse, il se forme du chromate de potasse et il se sépare de l'hydrate de sesquioxide de manganèse ».

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

(2) H. Rose, *Traité de Chimie analytique*. Analyse qualitative, I, pag. 362.

• Fatta quindi la soluzione del mio prodotto metallurgico cromato, nel modo che dirò in seguito lo tratto con idrato di potassio, fino a reazione decisamente alcalina e poi con permanganato di potassio in eccesso, a caldo.

• In questo modo tutto il ferro resta precipitato allo stato di idrato, il manganese allo stato di biossido ed il cromo si ossida passando a cromato di potassio che resta disciolto.

• Si trattava di scomporre l'eccesso di permanganato di potassio ed io dapprima ciò facevo basandomi sulla proprietà del cloruro d'ammonio di reagire sul permanganato potassico a caldo.

• Per la buona riuscita del metodo bisognava però che dopo che io avevo scomposto il permanganato, eliminassi l'eccesso di cloruro d'ammonio mediante l'idrato di potassio ciò che richiedeva molto tempo; inoltre la formazione di cloruro di potassio, che si aveva in abbondanza come prodotto di tale reazione, danneggiava quelle che seguono; su cui il mio metodo è basato; per cui dovetti cercare un altro mezzo di scomposizione del permanganato.

• Tentai allora l'impiego dell'acqua ossigenata che in soluzione alcalina non ha reazione alcuna sul cromato, mentre scompone istantaneamente il permanganato.

• Dopo il trattamento coll'acqua ossigenata avevo così un liquido che conteneva tutto il cromo, come cromato di potassio ed un precipitato che conteneva tutto il ferro ed il manganese; portavo allora il tutto ad un volume noto e per filtrazione mediante filtro secco, ne separavo una parte aliquota, che acidificavo con acido solforico, riducendo poi con anidride solforosa il cromato a sale di cromo.

• Scaldavo per scacciare l'eccesso di anidride solforosa e per concentrare, poichè nel caso di un acciaio, che come si sa è poco ricco in cromo, bisogna avere un liquido concentrato per la buona riuscita della determinazione.

• Riportavo allora ad un volume noto, ed in ultima analisi venivo così ad avere una parte aliquota del cromo contenuto nel mio acciaio sciolta in un volume conosciuto ed allo stato di sale di cromo.

• Giunto a questo punto mi sono servito di uno studio praticato fin dal 1881 da Ed. Donath ⁽¹⁾.

• Questo studio è fondato sul fatto che quando una soluzione di sequiossido di cromo nell'idrato di potassio si aggiunge ad una soluzione di permanganato di potassio, si separa dell'idrato di biossido di manganese [Reynoso ⁽²⁾].

• Appoggiandosi su questo fatto Donath propone un metodo volumetrico per dosare il cromo in presenza di ferro e di alluminio impiegando il permanganato di potassio in soluzione alcalina per carbonato ed idrato potassico.

⁽¹⁾ Ed. Donath, *Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan ueber Eisenoxyd und Thonerde*, Berichte der Deutschen ecc. XIV-I, pag. 982.

⁽²⁾ H. Rose, *Traité de Chimie analytique*. Analyse qualitative, I, pag. 362.

« Il fine della reazione è segnato dalla colorazione giallo d'oro che assume il liquido, dovuta alla formazione del cromato di potassio.

« Siccome il Donath non descrive i particolari dell'operazione, e tace sul modo di preparare il liquido titolato di permanganato, dovetti intraprendere apposite esperienze che qui riferisco.

« Io ho trovato che si ottiene un liquido adatto allo scopo, impiegando gr. 40 di carbonato di potassio e gr. 0,5 di idrato per ogni litro di reattivo. Riguardo alla titolazione io procedevo nel modo seguente:

« Preparato il liquido di permanganato un po' più forte del richiesto sciogliendo gr. 6 di questo sale per ogni 1000 c. c. di acqua distillata in cui erano preventivamente sciolte le sovradette quantità ponderali di carbonato e di idrato potassico; preparavo d'altra parte una soluzione contenente il 12 ‰ di acido ossalico, soluzione che avevo cura di acidulare prima con gr. 36 di acido solforico, quantità di acido più che sufficiente a salificare i gr. 40 di carbonato potassico, e gr. 0,5 di idrato.

« Volli allora provare se la reazione quantitativamente procedeva nello stesso modo, sia facendo bollire il permanganato e versandovi, mentre bolliva, la soluzione di acido ossalico, sia facendo la stessa cosa a freddo.

« Nel 1° caso prendevo in una capsula c. c. 10 della soluzione di permanganato, e mentre bolliva versavo c. c. 12 della soluzione di acido ossalico; ottenevo subito la scolorazione del permanganato; allora cessavo di far bollire e versavo a goccia a goccia una soluzione di permanganato $\frac{N}{10}$ comune fino ad avere la colorazione permanente; ne impiegai in due determinazioni successive c. c. 3,8 per ciascuna.

« Nel 2° caso prendevo c. c. di soluzione di acido ossalico, e poi a goccia a goccia vi versavo la soluzione di permanganato, perchè facendo il contrario non si aveva reazione senza riscaldare.

« Ritolavo allora l'eccesso di acido ossalico mediante la soluzione di permanganato $\frac{N}{10}$ comune, e ne impiegai in due determinazioni successive c. c. 3,8 per ciascuna, ossia la stessa quantità che nel primo caso.

« Questa identità di risultati mi provava che durante l'ebullizione che si deve praticare per eseguire il metodo di dosamento del cromo, il permanganato non si altera minimamente.

« Dai risultati ottenuti mediante le surriferite determinazioni mi era completamente nota la quantità ponderale di permanganato contenuta nel liquido da me preparato, e quindi mi riusciva facilissimo ridurlo ad essere $\frac{N}{10}$, mediante l'aggiunta della quantità voluta di acqua distillata.

« Ciò premesso ecco i particolari del processo che io propongo:

« Nel caso di un acciaio ne prendo gr. 10 e li tratto con un miscuglio di

3 volumi di acido solforico (densità 1,13) ed 1 volume di acido nitrico (densità 1,14) come consiglia Volhard⁽¹⁾. La soluzione come fa notare l'autore avviene in pochi minuti e quando è completa porto ad un litro con acqua distillata.

* Di questa soluzione ne prendo 250 c. c. e li tratto con idrato sodico fino a reazione alcalina; allora ossido con permanganato potassico a caldo fino ad avere nettamente la colorazione rossa.

* Bisogna badare che il liquido non sia troppo alcalino per evitare la formazione di manganato potassico verde; nel caso che questo si sia formato bisogna cercare di scomporlo.

* Lascio raffreddare, tolgo l'eccesso di permanganato mediante l'acqua ossigenata e verso il tutto in un pallone di 500 c. c. portando a 500 c. c. con acqua distillata.

* Filtro per filtro secco 400 c. c.; questi mi staranno a rappresentare 200 c. c. della soluzione primitiva dell'acciaio.

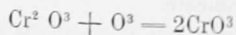
* Acidifico con acido solforico, riduco con SO^2 e concentro fino a 200, oppure a 100 c. c. a seconda della quantità di cromo contenuta nell'acciaio.

* In tal modo ho il liquido preparato per applicare il metodo sopraccitato proposto da Donath.

* Pongo in una capsula di porcellana un certo numero di c. c. di permanganato $\frac{N}{10}$ preparato nel modo anzidetto, per es. 10 c. c., poi scaldo e mentre bolle vi faccio scendere la mia soluzione di sale di cromo da un'apposita buretta.

* La soluzione di permanganato va man mano scolorandosi, e prendendo una colorazione rossastra risultante di quella rossa del permanganato e di quella gialla del cromato; colorazione che diminuisce d'intensità per l'aggiunta del sale cromico; finchè quando il permanganato sia tutto scomposto il liquido diviene giallo d'oro.

* Il calcolo del percentuale di cromo è allora facilissimo. Sapendo quanti c. c. di permanganato si erano posti nella capsula, sarà facile sapere la quantità di ossigeno che esso potevo dare, poichè ogni c. c. di permanganato $\frac{N}{10}$ ne dà gr. 0,0008. Saputa poi la quantità di ossigeno si deduce quella di cromo basandosi sulla reazione:



da cui risulta che 104 di cromo hanno bisogno per passare a cromato di 48 di ossigeno, per cui chiamando a il quantitativo di ossigeno si ha:

$$104:48 = x:a$$

⁽¹⁾ *Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans* von J. Volhard. — Justus Liebig's Annalen Band 198-199. 1879, pag. 352.

x ne rappresenterà dunque in grammi il quantitativo di cromo contenuto nel numero di c. c. di soluzione di sale di cromo impiegata e ne sarà facile calcolarne allora il percentuale nell'acciaio.

« Nel caso di una ghisa con molto cromo, si può scioglierne una quantità minore, a seconda della ricchezza in cromo; nulla però impedisce di tener fermo il peso della ghisa da sciogliersi, purchè si aumenti in proporzione del cromo il quantitativo di permanganato di potassio con cui si ossida il sale di cromo.

Nel caso di ferro cromato, questo non è attaccato dal miscuglio di acido solforico ed acido nitrico.

« Io provai ad impiegare acido solforico e bromo, ma nemmeno con questo miscuglio riuscii ad avere la soluzione, dovetti pertanto ricorrere alla fusione con carbonato potassico e nitrato di potassio.

« A dare un'idea della bontà del metodo riporto qui alcune analisi; anzitutto di una soluzione contenente:

- « Solfato ferrico.
- « Cloruro cromico (1).
- « Solfato di manganese;

ed ottenuta sciogliendo le quantità sotto notate dei detti sali purissimi e poscia di alcuni acciai analizzati prima per pesata.

« Come si vedrà dai risultati qui sotto trascritti, il metodo non lascia quanto all'esattezza nulla a desiderare; non monta poi che io faccia notare che il tempo impiegato col metodo da me proposto non può per nulla paragonarsi con quello che occorre per uno qualunque dei metodi per pesata.

« Riguardo alle soluzioni di sali di ferro, manganese e cromo, io ho cercato di sciogliere in 1000 c.c. le quantità di essi che si produrrebbero sciogliendo gr. 10 di acciaio. Il percentuale quindi del cromo, sia nel caso di soluzioni di sali, quanto nel caso di acciai, si deve rapportare al peso dell'acciaio e non al volume delle soluzioni.

- « Solfato ferrico gr. 50.000.
- « Solfato manganoso " 0,377.
- « Cloruro cromico " 0,5807 Cr gr. 0,1133

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c.

| | trovato % | calcolato % |
|-------------------------------|-----------|-------------|
| 1 ^a determinazione | Cr 1,14 | Cr 1,13 |
| 2 ^a " " | " 1,15 | " |

(1) Ho impiegato il cloruro cromico verde invece del solfato, poichè mi fu favorito purissimo dal dott. G. Marchetti a cui aveva servito per uno studio *Sul comportamento crioscopico delle soluzioni acquose del cloruro cromico violetto e del cloruro cromico verde* (Rendiconti Acc. Lincei, vol. I, serie 5^a, 1^o Semestre 1892).

- Cloruro ferrico gr. 28,000.
- Solfato manganoso - 0,377.
- Cloruro cromatico - 0,5137 Cr gr. 0,1002

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c.

| | trovato %. | calcolato %. |
|----------------------------------|------------|--------------|
| 1 ^a determinazione Cr | 1,10 | Cr 1,002 |
| 2 ^a - - - | 1,08 | - - - |

- Cloruro ferrico gr. 12,000.
- Solfato manganoso - 0,512.
- Cloruro cromatico - 10,00 Cr gr. 1,95

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 c. c.

| | trovato %. | calcolato %. |
|----------------------------------|------------|--------------|
| 1 ^a determinazione Cr | 19,63 | Cr 19,50 |
| 2 ^a - - - | 19,58 | - - - |

- Grammi 10 di acciaio cromato si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 c. c.

| | metodo volumetrico Cr %. | metodo per pesata Cr %. |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 ^a determinazione | 1,12 | 1,04 (1) |
| 2 ^a - - - | 1,09 | - - - |

gr. 10,0018 di acciaio stesso si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 c. c.

| metodo volumetrico Cr %. | metodo per pesata Cr %. |
|--------------------------|-------------------------|
| 1,12 | 1,04 |

- Potrei riportare altre numerose determinazioni da me fatte, ma credo che quelle riportate sieno più che sufficienti a dare un'idea della bontà del metodo che propongo - .

Chimica. — *Sull'idrogenazione dei 1-fenilpirrazoli sostituiti.*
Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique quantitative*. 4^a edizione francese pag. 493-94.