

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

invece di a' il valore di a che ne differisce di pochissimo, e calcolando α sul cerchio di raggio a quell'ampiezza diventa $\frac{2.3.14}{2.360} a$, ossia $0.0087a$.

Per l'errore di 1° si ha dunque un secondo armonico che è circa un centesimo dell'ampiezza principale.

Ora, un errore di 1° è ancora troppo visibile, e generalmente il valore di α non supera il $\frac{1}{2}$ grado, anche se soltanto ad occhio se ne apprezza l'ortogonalità; quindi possiamo dire che l'ampiezza dell'armonico che si introduce non supera il mezzo centesimo dell'ampiezza principale.

Tutto questo che si è detto si può estendere facilmente al caso in cui non si parta da un moto oscillatorio semplice, ma bensì da un moto periodico qualsiasi.

Infatti, quel moto potrà sempre svilupparsi in una serie di Fourier.

Ognuno dei termini di questa serie rappresenta un moto sinusoidale semplice, e quindi per ognuno può ripetersi il procedimento fatto, ed ognuno introdurrà un nuovo armonico che sarà la propria ottava.

E se nel moto esistessero tutti gli armonici, l'introduzione degli armonici dovuti all'errore di ortogonalità si esplicherebbe soltanto in una modificazione delle ampiezze in tutti gli armonici pari.

Chimica. — *L'impiego del Cupferron nell'analisi quantitativa* (1). Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI, presentata dal Socio E. PATERNO.

Due o tre anni fa, Baudisch (2) ha introdotto nell'analisi quantitativa minerale l'uso della nitroso-fenil-idrossilammina $C_6H_5 \cdot (NO) \cdot N \cdot OH$, i cui sali di rame e ferrico,



sono completamente insolubili in ambiente acido e si prestano perciò, dopo calcinazione, ad una rapida ed esatta determinazione ponderale di questi due metalli in presenza di un gran numero di altri che in tali condizioni non generano precipitati con la base suddetta.

In luogo della nitrosofenilidrossilammina libera, Baudisch, per ragioni di stabilità ha però consigliato l'impiego del relativo sale di ammonio $C_6H_5 \cdot (NO) \cdot N \cdot ONH^4$, al quale ha assegnato il nome di « cupferron » fornendo indicazioni precise per una rapida preparazione di tale reattivo (3)

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

(2) Chemik. Zeitung, 33, 1298 (1909).

(3) Chemik. Zeitung, 35, 913 (1911).

che, del resto, viene oggi posto in commercio dalle principali case di prodotti chimici.

Dopo la prime e limitate esperienze quantitative compiute dallo stesso Baudisch (loc. cit.), sono sorti ben presto altri chimici ⁽¹⁾ ad occuparsi di tale singolare reattivo, sperimentandone l'efficacia in svariate separazioni del rame e del ferro.

Così è rimasto assodato che in ambiente acido (per HCl, H²SO⁴, acido acetico) non sono soltanto il rame ed il ferro-ferrico che vengono precipitati dal cupferron, ma sibbene, per quello che finora si conosce, anche l'argento, il piombo (Baudisch), il mercurio e stagno (Biltz e Hödtke), il bismuto (Fresenius), il titanio e lo zirconio (Schröder). Le separazioni del rame, per mezzo di tale reattivo, vengono perciò molto limitate, specialmente nel campo più interessante dei metalli del gruppo solfidrico: e per quanto siano stati ottenuti ottimi risultati nelle separazioni del rame dal cadmio e dallo zinco (Hanus e Soukup), l'impiego del cupferron non offre in realtà nemmeno in questi ultimi casi uno speciale interesse sovra gli antichi e ben noti metodi di separazione.

Il valore principale del cupferron risiede nelle rapide ed esatte separazioni del ferro dall'alluminio, cromo, manganese, nichel, cobalto, zinco, terre alcaline, nonchè dall'acido fosforico, ottenendosi in tutti questi casi, come hanno largamente provato Biltz e Fresenius, i migliori risultati analitici. È superfluo il soffermarsi a porre in rilievo la grande semplificazione ed il forte risparmio di tempo che si realizzano nel dosaggio del ferro, mercè una semplice precipitazione col cupferron, in tutte le separazioni ora citate, in confronto dei metodi antichi.

Basti solo ricordare la comunissima separazione del ferro dall'alluminio, per la quale Biltz e Hödtke hanno ottenuto col cupferron risultati ottimi in una miscela fatta nelle proporzioni di un atomo di ferro per cinquanta atomi di alluminio: basta rammentare il dosaggio del ferro in presenza del cromo, ovvero di piccole quantità di nichel e cobalto, od anche in presenza di acido fosforico, ecc., per convincersi della grande utilità del nuovo reattivo.

È stato inoltre provato che il sale di ferro della nitroso-fenil-idrossilamina è pochissimo inclinato ad assorbire sali alcalini; basta perciò una sola precipitazione di esso, e non sono necessarie tutte quelle cautele che devono aversi invece nella precipitazione del ferro con l'ammoniaca ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Biltz e Hödtke, *Zeitschr. f. anorgan.*, 66, 426 (1910); Hanus e Soukup, *ibid.*, 68, 52 (1910); Fresenius, *Zeitschr. f. analytische*, 50, 35 (1911); Nissenon, *Chemik. Zeitung* 34, 359 (1910); Schröder, *Zeit. f. anorgan.*, 72, 89 (1911).

⁽²⁾ Vedi in proposito anche le recentissime osservazioni di Allen e Johnston, *Zetschr. f. anorgan.* 69, 116.

Per quanto già molto si sappia intorno all'uso del cupferron, e questo abbia già riservato a sè un largo ed utilissimo campo di azione nelle rapide ed esatte separazioni del ferro sovra indicate, pur tuttavia le conoscenze che oggidì si hanno intorno a tale reattivo non possono, nei riguardi del suo impiego analitico, considerarsi ancora complete.

Schröder (loc. cit.), in una Nota pubblicata nel 1911 « intorno alla preparazione del prussiato giallo allo stato di grande purezza », ha impiegato il cupferron per dosare il ferro nel prussiato stesso, previamente disgregato con ac. solforico concentrato (ottenendo differenze del 0.02-0.01 % col ferro calcolato), ed ha incidentalmente ricordato che anche il titanio e lo zirconio sono, per mezzo del cupferron, precipitati dalle loro soluzioni acide. A quanto noi conosciamo, lo Schröder non è però più ritornato sovra questa sua ultima osservazione, e null'altro si conosce in proposito all'infuori di questo suo fugace accenno.

Dovendo noi determinare la composizione di alcune leghe di titanio ed alluminio (ottenute riducendo il fluotitanato TiF_6K_2 con eccesso di alluminio), abbiamo voluto sperimentare se la precipitazione del titanio col cupferron si prestasse a separare questo metallo dall'alluminio, evitando così i lunghi e laboriosi metodi che trovansi indicati per la separazione di questi due metalli, tanto più laboriosi, quando, come nel nostro caso, si è in presenza di forti quantità di titanio.

Prima di ogni altro ci è stato naturalmente necessario di stabilire il comportamento del cupferron di fronte ai sali di titanio allo stato isolato. Come riferiamo qui sotto brevemente, noi abbiamo trovato che il cupferron si presta molto bene a dare rapidi ed esatti dosaggi ponderali di titanio, rappresentando con ciò il primo reattivo capace di precipitare immediatamente e quantitativamente il titanio in soluzione acida.

Una soluzione acquosa di cupferron, aggiunta, a temperatura ordinaria, ad una soluzione acida di cloruro o di solfato di titanio, genera subito un precipitato fioccoso, di un bel giallo canario. Se il reattivo si aggiunge in quantità sufficiente, il filtrato si dimostra esente di ogni traccia di titanio (reazione completamente negativa all'acqua ossigenata; per evaporazione e calcinazione non resta alcun residuo). Il precipitato giallo, in capo a due o tre minuti, agitando, si raggruma benissimo e dà un filtrato limpidissimo attraverso un filtro a ceneri note. Una certa quantità di esso, lavato con acqua a temperatura ordinaria, fino a scomparsa di reazione acida, venne spremuto alla pompa e sciolto a caldo in alcool etilico. La soluzione alcoolica concentrata, di colore giallo leggermente verdastro, abbandonò, con lungo riposo a temperatura ordinaria, una fine polvere cristallina, giallo-cetrina, che venne seccata all'aria e poi nel vuoto.

All'analisi dette risultati concordanti con quelli del sale normale di titanio della nitrosifenilidrossilammina $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{O}]^4 \text{Ti}$

	Trovato			Calcolato per $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}) \cdot \text{N} \cdot \text{O}]^4 \text{Ti}$
	I	II	III	
Ti	7,94	—	—	8,07
N	—	18,65	18,72	18,84

Questo bellissimo sale di titanio brucia senza difficoltà, lasciando dopo calcinazione un residuo di TiO_2 . È inoltre resistente di fronte all'azione dell'acqua, tanto che, riscaldato per breve tempo all'ebollizione in seno a questa, si mantiene inalterato, dimostrando la enorme stabilità che possono tatora assumere, come nel caso attuale, alcuni sali complessi interni.

Vennero fatte determinazioni quantitative adoperando una soluzione di cloruro o di solfato di titanio a titolo noto in TiO_2 .

Una una soluzione di cupferron al 6%, a temperatura ordinaria si aggiunge alla soluzione titanica fino a che si vede formare un precipitato bianco, ben distinguibile dal giallo ed indizio che, essendo precipitato tutto il titanio, comincia a liberarsi dal cupferron la nitrosifenilidrossilammina. La soluzione titanica deve essere notevolmente ma non eccessivamente acida per acido cloridrico o solforico.

Dopo pochi minuti, si raccoglie il precipitato giallo su buon filtro a ceneri note, adagiato su conetto di platino, aiutando verso la fine con leggera aspirazione alla pompa. Il precipitato si stacca molto bene dalle pareti del becker, ed il filtrato passa limpido: un lieve colore azzurrognolo di esso non denota altro che una leggera decomposizione del reattivo in eccesso, rivelabile anche dall'odore di nitrosobenzolo.

Il precipitato si lava ripetutamente con acqua fredda; il filtro, bene spremuto, si toglie dall'imbuto e si pone in stufa ad acqua entro uno spazio crogiuolo di porcellana a peso noto. Si lascia in stufa almeno per un paio d'ore, e poi si procede con cautela alla combustione del filtro e del precipitato, tenendo in principio coperto il crogiuolo fino a carbonizzazione della sostanza organica.

Si procede poi all'arroventamento del biossido di titanio fino a costanza di peso. Il lieve eccesso di nitrosifenilidrossilammina non procura alcun disturbo durante la combustione del filtro e del precipitato; non è perciò necessario di lavare il precipitato con ammoniaca per asportare il detto eccesso (come è consigliato nel caso del dosaggio del ferro), anche perchè l'ammoniaca esercita azione decomponente sul precipitato. Nei saggi da noi eseguiti vennero ottenuti i seguenti risultati:

TITANIO.

	Dato	Trovato	Differenze
1	0,0079	0,0077	— 0,2 mgr.
2	0,0198	0,0202	+ 0,4 "
3	0,0396	0,0401	+ 0,5 "
4	0,1284	0,1279	— 0,5 "

Come vedesi, i risultati sono molto buoni. Abbiamo già compiuto dosaggi di titanio in presenza di quantità variabili di alluminio, ottenendo ottimi risultati, e ci ripromettiamo di tornare presto a comunicare dettagliatamente intorno a questa separazione che si compie con rapidità incomparabilmente maggiore di quella che si raggiunge usando i metodi finora conosciuti.

Chimica. — *Bupleurol.* L'alcool dell'essenza di *bupleurum fruticosum*. Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Scopo della presente ricerca fu di estrarre ed identificare l'alcool e gli altri componenti che accompagnano il β -fellandrene, costituente principale dell'essenza di *Bupleurum fruticosum*. L'estrazione dell'alcool fu dapprima eseguita su l'essenza dei fiori, perchè più ricchi in detto componente; poi sull'essenza di tutta la pianta.

Essenza dei fiori. — L'essenza ottenuta per distillazione in corrente di vapore presentava le costanti:

Ps (13°) = 0,8593; α d (16°) = + 32,09; Nd (16°) = 1,4806.

Is 8,81; I. ac. 22,90; acidità 2,96; alcool libero 2,45; etere 3,10; alcool totale 6,44 %.

Distillata frazionatamente nel vuoto, diede una frazione finale (Ps=0,9376; α d = + 1,77; Nd = 1,4840), dalla quale, saponificando e distillando in corrente di vapore, si ebbe un residuo (polimero del β -fellandrene) e le frazioni:

	Ps	Nd	α d
I	?	1,4780	?
II	0,8983	1,4789	+ 9,774
III	0,9155	1,4789	+ 8,362
IV	0,0994	1,4796	+ 5,160

Per la composizione, le due ultime si avvicinano agli alcoli $C_{10}H_{20}O$, ma non fu possibile nei primi tentativi isolarne composti definiti. Perciò, esaurito il materiale proveniente dai fiori, si ricorse alla