

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Chimica. — *Nuovo metodo di dosaggio dell'arsenico negli acciai* (1). Nota di C. MAZZETTI e P. AGOSTINI, presentata dal Corr. N. PARRAVANO (2).

Per il dosaggio dell'arsenico negli acciai sono stati proposti numerosi metodi i quali suggeriscono di operare sostanzialmente nell'una o nell'altra delle due maniere seguenti:

1°) precipitare l'arsenico allo stato di solfuro e pesarlo come tale o come piroarseniato di magnesio;

2°) separare l'arsenico per distillazione allo stato di cloruro e dosarlo o volumetricamente con iodio o  $\text{KBrO}_3$ , oppure per pesata come piroarseniato o solfuro.

Il metodo di dosaggio più generalmente usato nelle acciaierie è quello riportato da Ledebur: si scioglie l'acciaio in acido nitrico, si evapora a secco la soluzione, si arroventa il residuo fino a che non si sviluppano più fumi rossi di ipoazotide, si riprende con  $\text{HCl}$ , si aggiunge il liquido di  $\text{KBr}$  e solfato di idrazina e si distilla. Nel distillato si dosa l'arsenico con  $\text{KBrO}_3$  e metilarancio come indicatore.

Oltre il solfato di idrazina, varie altre sostanze sono state consigliate come riducenti dell'arsenico, così il solfato ferroso (3), il cloruro ferroso (4), il cloruro rameoso (5), e recentemente anche il rame (6).

Questo procedimento che, nelle mani di un analista sperimentato, dà ottimi risultati, presenta però degli inconvenienti.

Anzitutto le varie manipolazioni immobilizzano per troppo tempo l'operatore, e, in secondo luogo, nel riprendere con acido cloridrico il residuo arroventato si possono avere facilmente perdite di arsenico.

E ciò senza tener conto che volendo rinunciare, come sempre si fa, a pesare l'arsenico, la titolazione con  $\text{KBrO}_3$  consigliata da Györy (7) e gene-

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 17 agosto 1921.

(3) Blair, *Chemical Analysis of Iron*, 8ª edizione, p. 194.

(4) Brearley-Borvin, Béranger, 1905, p. 145.

(5) Villavecchia, *Chim. anal. applicata*, vol. 1, p. 240.

(6) Compagno, *Giorn. di Chim. Ind. ed appl.* II, 1920, 493.

(7) *Zeit. analyt. Ch.* 32, 415.

ralmente oggi adoperata, presenta l'inconveniente di dosare qualunque altra sostanza riducente che eventualmente possa trovarsi presente nel liquido da saggiare.

Si è pensato perciò di sostituire a questo metodo un altro che offra una maggiore sicurezza di risultati e sia più facile e spedito a eseguirsi. Tralasciando i documenti analitici che giustificano il nostro modo di operare — e che saranno esposti dettagliatamente altrove — ci limiteremo qui ad indicare senz'altro il nuovo metodo di dosaggio che noi proponiamo.

Gr. 10 di trucioli di acciaio si trattano con 80 cc. di acqua regia (1 acido nitrico + 3 acido cloridrico) che vengono aggiunti a piccole porzioni. Si opera in capsula di porcellana coperta da vetro. Compiuta la soluzione si porta a secco su bagno di sabbia), si riprende il residuo con 60-80 cc. di acido cloridrico, si filtra il liquido attraverso crogiuolo di Gooch per separare silice e carbone, si travasa il liquido in una bevuta da 500 cc. e si aggiungono circa 75 cc. di reattivo di Bettendorf (400 gr. di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1000 di  $\text{HCl}$  di densità 1,18).

Si chiude la beuta con pera di Kjehldall e la si porta a b. m. mantenuto ad una temperatura fra i 40 e 50°. Si lascia la beuta a caldo fino a che tutto l'arsenico si sia depositato nel fondo. Si filtra attraverso filtro Berzelius con leggera aspirazione e si lava con acqua fino a scomparsa della reazione del ferro. Si asporta il filtro dall'imbuto e lo si introduce in un matraccio da 100 cc. in cui sono contenuti 20-30 cc. di acqua. Si dibatte il liquido in maniera da spapolare bene il filtro.

Si aggiungono 10-15 cc. di J N/10, si porta, agitando, l'As in soluzione e si titola in presenza di fosfato o di bicarbonato fino a colorazione violetto-rosea con salda d'amido <sup>(1)</sup> (yellowish-pink).

Le prove sono state fatte con due metalli Standard inglesi, un acciaio ed una ghisa ematite, ed un acciaio di cui si è determinato per confronto il contenuto in As col metodo di Ledebur.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

<sup>(1)</sup> Washburn, Am. Chem. Soc. 30-43 (1908).

Tipo del campione	As trovato	As %		Differenza
		trovato	nominale	
Acciaio basico	0.0140	0.140	0.140	
" "	0.0143	0.143	0.140	+ 0.003
Ghisa ematite	0.0051	0.051	0.042	+ 0.009
" "	0.0050	0.050	0.042	+ 0.008
" "	0.0050	0.050	0.042	+ 0.008
Acciaio a 0,10 di C.	0.0090	0.090	Titolazione Ledebur 0.093	
" " "	0.0095	0.095		
" " "	0.0096	0.096		
" " "	0.0094	0.094		

Come si vede i risultati non potrebbero essere più concordanti e noi crediamo perciò di poter proporre l'uso del nostro metodo accanto, e in molti casi a preferenza, di quello di Ledebur.

Chimica. — *Carvomentoli levogiri dal fellandrene* <sup>(1)</sup>. Nota II del dott. VINCENZO PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER <sup>(2)</sup>.

L' $\alpha$ -fellandrene <sup>(3)</sup>, che servi da materiale di partenza per le mie ricerche, aveva le seguenti costanti:

$$p. \text{ eb. } 75^\circ \text{ a } 15 \text{ mm}; \delta_{15^\circ} = 0,848; n_{D_{20}} = 1,4769; \alpha_D = -81^\circ 30'$$

vale a dire presentava tutti i caratteri del fellandrene che si ricava per distillazione frazionata dell'olio di *Eucalyptus amygdalina* <sup>(4)</sup>.

*Nitrosito di  $\alpha$ -fellandrene*. — Gr. 100 di fellandrene disciolti in 550 cc. di ligroino si versano in un vaso di vetro sottile sopra una soluzione di 37 gr. di acido solforico in 150 cc. di acqua, e si raffredda molto bene. Mentre si mantiene il contenuto del vaso in leggiera agitazione, si fanno arrivare al fondo, molto lentamente, gr. 230 di una soluzione di nitrito sodico al 44 %.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico nella R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1921.

<sup>(3)</sup> Colgo l'occasione per ringraziare sentitamente la Casa Schimmel e C. di Lipsia che disinteressatamente mise a mia disposizione una notevole quantità di materiale di ricerca.

<sup>(4)</sup> Die ätherischen Oele - II Auflage von E. Gildemeister, pag. 340.