

Prof. GIOVANNI SALOMONE

**MANUALE PRATICO
PER IL
LABORATORIO CHIMICO**

RACCOLTA DEI TRE VOLUMI

- I - La preparazione dei prodotti chimici minerali. Pag 1-210**
II - La preparazione dei prodotti chimici organici. Pag. 211-404
III - Guida pratica per le operazioni chimiche. Pag. 407-563

(pubblicati circa 1930-1940)

**G. LAVAGNOLO - Editore
Corso Vitt. Emanuele, 123 TORINO**

Dott. Prof. G. SALOMONE

Guida pratica per

LA PREPARAZIONE DEI PRODOTTI CHIMICI

PRODOTTI MINERALI

400 PRODOTTI DIVERSI

— 9 FIGURE —

G. LAVAGNOLO
Editore - Torino

DR. G. SALOMONE

**GUIDA PRATICA
PER LA
PREPARAZIONE
DEI
PRODOTTI CHIMICI**

PRODOTTI MINERALI

*400 PRODOTTI DIVERSI
9 FIGURE*

G. LAVAGNOLO - Editore
Corso Vitt. Em., 123 Torino

*L'opera è stata digitalizzata da Edoardo Mori per il sito
www.earmi.it*

*Revisione del testo a cura del prof. Paolo Biasutti
Nonostante accurate ricerche non è stato possibile
reperire soggetti titolari di diritti d'autore.*

L'opera digitalizzata può essere utilizzata per fini non commerciali.

PREFAZIONE

Raccolgo in questo volume le indicazioni pratiche per la preparazione di una serie numerosa di sostanze inorganiche, alcune delle quali non costituiscono dei veri prodotti commerciali e non sono quindi facilmente reperibili, tanto più in questi tempi. I procedimenti descritti, oltre a servire come esempio per esercitazioni scolastiche, permettono di ottenere i prodotti esaminati: elementi chimici allo stato libero, acidi, basi, sali semplici e complessi, ecc., senza l'ausilio di apparecchi diversi da quelli adoperati normalmente nei laboratori chimici e quindi solo in quantità limitata, quale occorre per una applicazione particolare da effettuarsi su piccola scala.

Ciò non toglie che molti dei metodi presi in esame siano quelli applicati dall'industria chimica o suscettibili di esserlo.

I procedimenti di preparazione sono quasi sempre descritti con dei dettagli che il chimico provetto troverà eccessivamente minuziosi e forse anche inutili ma poiché questo libro è compilato per coloro che non sono molto abituati alle manipolazioni chimiche, ho ritenuto necessario dare le più ampie informazioni per facilitare l'esecuzione pratica della preparazione. Con il medesimo indirizzo, farò seguire in altro volume la descrizione dei metodi di preparazione relativi ad una serie ancora più numerosa di sostanze organiche.

L'indice alfabetico che chiude il volume permette al Lettore di trovare subito il metodo od i metodi descritti per la preparazione della sostanza cercata.

AVVERTENZE

I - Prima di iniziare la preparazione di un prodotto qualsiasi si legga attentamente il procedimento descritto onde conoscere quali sono le operazioni richieste e predisporre in conseguenza gli apparecchi ed i reattivi occorrenti.

II - Quando nel testo sono indicati più metodi di preparazione si scelga quello che appare più semplice e vantaggioso in base alla disponibilità ed al costo delle materie prime, tenendo presente lo stato di purezza richiesto per la sostanza preparata e la resa. In qualche caso, come pure per sostanze non prese in esame nel libro, potrà venir applicato, con le opportune modificazioni, il metodo descritto per altri prodotti analogamente costituiti od aventi caratteri chimici corrispondenti.

III - Non si incomincerà la preparazione se non dopo essersi ben accertati che l'apparecchio utilizzato è in ordine, che le congiunzioni fra le diverse parti sono ben fatte, che i tappi chiudono bene, ecc. Si impiegheranno sempre recipienti puliti a fondo e quando è necessario evitare l'azione alteratrice della umidità, preventivamente essiccati per riscaldamento.

IV - Al termine della preparazione si peserà il prodotto ottenuto e si paragonerà la resa pratica con quella teorica: il confronto indicherà, salvo eccezioni, se il procedimento è stato ben condotto ed in caso di differenza pronunciata si cercherà in quale fase della operazione si è prodotta la perdita. Le acque madri di cristallizzazione non saranno buttate via prima di avere completamente terminata la preparazione; esse contengono sovente delle quantità apprezzabili del prodotto preparato (di cui si dovrà tener conto nel calcolo della resa) e talora anche dei prodotti secondari il cui ricupero può essere vantaggioso.

V - Volendo preparare con il metodo indicato nel testo una maggior quantità di prodotto si tenga presente che non di rado impiegando dei kg. di reagenti le reazioni possono prendere un altro andamento, il quale influisce sulla resa. Sarà opportuno nella prima applicazione su scala più grande seguire attentamente le singole fasi della operazione, onde apportare al procedimento le correzioni eventuali.

VI - La preparazione dei prodotti chimici richiede speciali cure poiché molti di essi o le materie prime impiegate sono caustici, oppure emettono vapori irritanti, tossici, talora infiammabili ed anche esplosivi. Se per un incidente improvviso si producono degli spruzzi si procederà immediatamente ad un lavaggio neutralizzante adeguato alla natura del prodotto spruzzato.

PRODOTTI CHIMICI MINERALI

1. Idrogeno. - L'idrogeno, che in chimica viene rappresentato con il simbolo H, si trova in commercio allo stato compresso sotto la pressione media di 150 kg. in cilindri di acciaio che ne contengono di solito 75 l. e ne forniscono circa 45 m³. Quando non è possibile averlo sotto tale forma ed interessa prepararlo in quantità modeste si ricorre ad uno dei seguenti metodi principali:

I. Per elettrolisi di una soluzione acquosa di acido solforico al 10% effettuata in un voltmetro tipo Hoffmam o Gaede che permetta di raccogliere separatamente l'idrogeno e l'ossigeno; il primo si libera come è noto al polo negativo, il secondo a quello positivo. Impiegando un voltmetro di Bunsen, nel quale l'elettrodo positivo è immerso in uno strato di amalgama di zinco, l'ossigeno resta fissato e si raccoglie soltanto l'idrogeno. È necessario disporre di corrente elettrica continua a circa 4 v. e 1 a. e quindi di una batteria di pile o di un accumulatore.

II. Per azione di un acido sopra un metallo molto elettropositivo in un ordinario apparecchio per lo sviluppo dei gas, quale quello di Kipp oppure l'apparecchio a spostamento di Deville rappresentato nella fig. 1 e facilmente realizzabile con due bottiglie di Mariotte il cui foro sul fondo è chiuso da un tappo di sughero paraffinato attraversato da un tubo di vetro al quale si applica un tubo di gomma lungo almeno 50 cm. Nella bottiglia di sinistra, chiusa a sua volta, da un tappo portante un rubinetto di vetro, si pone il metallo (è bene mettere dapprima uno strato di lana di vetro, di perle dello stesso materiale o dei rottami di porcellana, ecc. per uno spessore di qualche cm sopra il foro) mentre nell'altra si introduce l'acido. Sollevando questa bottiglia l'acido penetra nella prima e reagendo con il metallo

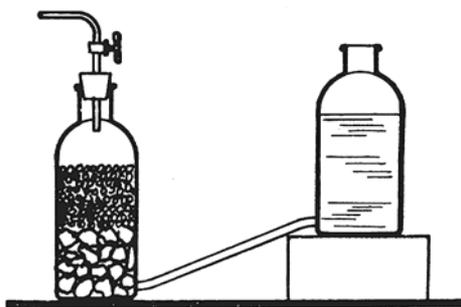


Fig. 1 - Apparecchio Deville per la produzione dell'idrogeno

sviluppa idrogeno; sollevando invece il recipiente di sinistra e chiudendo il

rubinetto da cui effluiva il gas, l'acido va nell'altra bottiglia e cessa lo sviluppo dell'idrogeno.

Si impiegano comunemente acido solforico diluito (1 p. di acido solforico conc. e 4-5 p. di acqua) e ritagli di zinco; praticamente un kg. di questo produce 335 l. di idrogeno con il consumo di circa 2 kg. di acido. Lo zinco chimicamente puro non è intaccato dagli acidi comportandosi come lo zinco amalgamato delle pile, salvo che venga messo a contatto di un filo di platino o di rame oppure che all'acido solforico sia aggiunta una piccola quantità di un sale di questi due metalli; introducendo alcune gocce di soluzione di solfato di rame ad es. lo zinco precipita il rame alla sua superficie per cui si forma una coppia voltaica costantemente rigenerata che permette l'attacco dello zinco. La reazione che si produce è rappresentata dalla seguente equazione chimica:



Lo zinco può venir sostituito da alluminio ed anche da ferro. La purezza dell'idrogeno è condizionata da quella dei prodotti impiegati; mentre alcune impurezze rimangono nella soluzione solforica, altre danno origine a prodotti gassosi che inquinano l'idrogeno. Lo si depura facendolo passare in due bocce di lavaggio, di cui la prima contiene una soluzione diluita di permanganato potassico acidificata con acido solforico, l'altra una soluzione dello stesso sale ma addizionata di soda o potassa caustica. Volendo ottenere idrogeno allo stato secco lo si fa passare successivamente attraverso un tubo contenente dei granuli di cloruro di calcio fuso.

All'inizio della reazione l'idrogeno è mescolato con l'aria che riempie l'apparecchio e non va quindi raccolto se non quando si sia svolto un volume di gas eguale a 3-4 volte quello dell'apparecchio. Si tenga presente che la miscela di idrogeno e di aria può esplodere a contatto di una fiamma o di una scintilla elettrica.

III. Decomponendo l'acqua con un metallo alcalino, il quale agisce alla temperatura ordinaria. Poiché esso dà origine ad una reazione assai violenta conviene sostituirlo con la sua amalgama che permette uno sviluppo di idrogeno più moderato, tanto più lento quanto maggiore è il tenore in mercurio. La decomposizione dell'acqua avviene bene anche per azione di alluminio purché questo si trovi in presenza di un po' di cloruro mercurico; lo sviluppo dell'idrogeno è dapprima lento, ma poi diventa regolare e lo si può rendere più celere riscaldando dolcemente.

I, l'amalgama di alluminio (vedi n. 267 - II) viene rapidamente decomposta dall'acqua con liberazione di idrogeno e formazione di idrossido di alluminio:



La reazione è accompagnata da grande sviluppo di calore, il quale può provocare l'accensione dell'idrogeno, per cui è opportuno, far agire sull'amalgama una miscela di acqua e alcol.

IV. In commercio si vende con il nome di « idrolite » un prodotto generalmente foggato in cubetti, costituito da idruo di calcio, il quale svolge idrogeno quando venga trattato con acqua; un kg di questo prodotto fornisce circa un m³ di gas.

2. Ossigeno. - È facile procurarsi questo gas rivolgendosi alle fabbriche che lo producono per distillazione frazionata dell'aria liquida e lo mettono in commercio in bombole di acciaio sotto la pressione di 125-150 kg., oppure alle farmacie che lo smerciano in piccole bombole ad una pressione di 12 atmosfere (una bombola del peso a pieno di 15 kg. contiene normalmente 300 l. di ossigeno). Volendolo preparare si ricorre ad uno dei metodi seguenti:

I. Decomposizione del clorato potassico. La reazione può farsi avvenire in una storta di vetro ma poiché questo materiale viene corrosivo è preferibile impiegare una storta in lamiera di ferro o in ghisa (¹). Vi si introduce una miscela a pesi eguali di clorato potassico e di biossido di manganese e si riscalda fortemente; lo sviluppo di ossigeno si inizia a 200°-205° e se è troppo rapido si modera il riscaldamento. È necessario badare che con la miscela non penetrino nella storta delle sostanze organiche (paglia, trucioli, carta, ecc.) o delle sostanze facilmente ossidabili (carbone, solfuro di antimonio, ecc.), altrimenti possono avvenire delle esplosioni pericolose. Quando cessa lo sviluppo del gas l'operazione è terminata. Da 100 gr di clorato potassico si ottengono circa 27 l. di ossigeno, il quale contenendo dei composti ossigenati del cloro va lavato in una soluzione alcalina di permanganato potassico, poi in acqua e se necessario asciugato per passaggio su cloruro di calcio fuso.

La reazione si rappresenta con l'equazione:



ma in realtà è assai più complessa poiché il biossido di manganese vi prende parte pur rigenerandosi completamente. Il residuo solido che rimane nel-

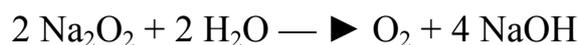
¹ Si prestano bene i recipienti adoperati per il trasporto del mercurio sostituendo il loro tappo a vite con un tubo di ferro piegato a gomito che si unisce mediante un giunto avvitato.

la storta è infatti costituito da cloruro di potassio e da biossido di manganese, il quale si recupera trattando il residuo polverizzato con acqua calda che scioglie il sale potassico.

II. Ossigeno purissimo si ottiene riscaldando fortemente del permanganato di potassio in cristalli non troppo fini, poi filtrando il gas attraverso lana di vetro o di amianto per trattenere le particelle solide trascinate, lavandolo in una soluzione di potassa o soda caustica ed asciugandolo su cloruro di calcio fuso.

III. Decomposizione dei perossidi. Disponendo di acqua ossigenata al 3% si può avere uno sviluppo abbastanza regolare di ossigeno aggiungendola di acido solforico (150 gr per l.) e di biossido di manganese o di permanganato potassico; l'acqua ossigenata a concentrazione maggiore per trattamento in modo analogo libera l'ossigeno troppo rapidamente, tanto da essere anche pericolosa.

IV. È più comodo partire da perossido di sodio che a contatto dell'acqua dà origine ad ossigeno ed idrossido di sodio:



per cui la soluzione residuaria può essere impiegata come liscivia di soda caustica. Anche in questo caso la reazione è violenta, ma la si modera mescolando il perossido di sodio con della magnesia; l'azione rallentatrice di questa sostanza richiede l'aggiunta di opportuni composti metallici funzionanti da catalizzatori. Con il nome di « ossilite » si trova in commercio, per lo più in piccoli cubi, una miscela formata da vari ossidi perossigenati di potassio e di sodio contenenti delle sostanze inerti e degli agenti catalitici (sali di rame, di nichel, di cobalto, di manganese) che fornisce ossigeno per semplice azione di acqua. La reazione può farsi in un comune apparecchio per lo sviluppo dei gas, ad es. in un Kipp. La marca S dà per ogni kg. 143 l. di ossigeno misurati a 0° ed a 760 mm. di pressione; la marca P.S. ne fornisce 203 l. circa.

V - Per elettrolisi dell'acqua acidulata con acido solforico (vedi idrogeno) si recupera dell'ossigeno, ma esso contiene delle quantità apprezzabili di ozono e di idrogeno. Il primo si decompone facendo passare il gas in un tubo riscaldato, il secondo si trasforma in vapore acqueo da cui poi si allontana per raffreddamento od essiccando il gas sopra cloruro di calcio fuso, conducendolo su amianto platinato (vedi n. 295- IV) riscaldato a 100°.

3. Perossido di idrogeno. L'acqua ossigenata, soluzione acquosa di perossido di idrogeno, si prepara partendo dal perossido di bario oppure dal perborato di sodio.

I. Il perossido di bario del commercio non è molto puro e reagisce lentamente con gli acidi per dare il perossido di idrogeno:



Trasformandolo nel suo idrato si eliminano le sostanze estranee e si ottiene un prodotto che reagisce con maggior facilità. A tale scopo 100 gr del perossido commerciale si impastano con acqua fredda in modo da avere una poltiglia fluida, la quale si versa poco a poco, agitando continuamente, in circa un l. di acido cloridrico doppio normale (presso a poco 100 cm³ di acido cloridrico concentrato per l.), tenuto possibilmente a 0° per immersione del recipiente in un bagno di ghiaccio pesto. Se la soluzione del perossido di bario non è limpida, la si lascia in riposo, poi si separa il deposito per decantazione o per filtrazione. Si versa in seguito nella soluzione, mantenuta sempre a 0°, dell'acqua di barile satura (soluzione di idrossido di bario), la quale determina la precipitazione del perossido di bario idrato BaO₂ · 8 H₂ O in fini pagliette bianche. Quando per aggiunta di nuova acqua di barite non si constata più alcuna precipitazione, si raccoglie il precipitato, lo si lava più volte con acqua fredda (preferibilmente alla pompa) e subito dopo lo si decompone con un acido. Volendolo conservare bisogna tenerlo umido.

Per la preparazione dell'acqua ossigenata si adopera di solito acido solforico, poiché esso dà origine a del solfato di bario insolubile, facilmente separabile per filtrazione. Il trattamento si realizza introducendo poco a poco il perossido di bario idrato in acido solforico diluito (1 p. di acido per 5 p. di acqua) mantenendo la temperatura al di sotto di 10° e cessando quando il liquido ha solo più una leggera reazione acida. Per filtrazione del solfato di bario si ha una soluzione di perossido di idrogeno di buona purezza. Volendola concentrare la si riscalda a bagnomaria in una capsula di porcellana verniciata sino a che incomincia a decomporsi; la decomposizione è indicata dall'apparire di una viva effervescenza dovuta allo sviluppo di ossigeno.

II. Impiegando perossido di sodio si procede nel modo seguente: in un grosso bicchiere raffreddato esternamente con ghiaccio pesto si pongono 500 cm³ di acido solforico al 25% e vi si introducono, agitando continuamente, a piccole porzioni 100 gr di perossido di sodio avendo cura di mantenere la temperatura non oltre i 15° ed una leggera acidità finale nella soluzione. Si lascia poi in riposo per qualche ora sempre raffreddando, poi si separa il liquido dai cristalli di solfato di sodio che si sono formati. L'acqua ossigenata così ottenuta contiene circa il 10% di perossido di idrogeno. Può venir concentrata ulteriormente per distillazione nel vuoto a 60°-65°.

III. Il perborato di sodio si presta alla preparazione di piccole quantità di acqua ossigenata decomponendo a freddo la sua soluzione acquosa con un acido debole quale il tartarico od il citrico impiegato in leggero eccesso in modo che la soluzione finale posseda una debole reazione acida. Impiegando ad es. 20 gr di perborato sodico, 7 gr di acido tartarico e 100 cm³ di acqua si ottiene dopo riposo ad una temperatura inferiore a 10° e decantazione, una soluzione di perossido di idrogeno il cui titolo oscilla sui 10 volumi.

4. Acido fluoridrico. - I. Poiché l'acido fluoridrico intacca il vetro, le ceramiche e la maggior parte dei metalli, per la sua preparazione si impiega una storta di piombo o di ferro piombato che si collega mediante un corto tubo di gomma ad un recipiente contenente dell'acqua e raffreddato per immersione in acqua. Si introducono nella storta 1 p. di fluoruro di calcio polverizzato e 3 p. di acido solforico concentrato e si riscalda dolcemente; l'acido fluoridrico sviluppatosi secondo la reazione:



passa in soluzione nell'acqua.

Se lo si vuole ottenere allo stato di concentrazione elevata si unisce la storta ad un tubo ad U in piombo tenuto immerso in una miscela di ghiaccio pesto e sale da cucina (fig. 2): i vapori di acido fluoridrico si condensano nella parte ripiegata del tubo.

L'acido così ottenuto si travasa in bottigliette di piombo, di cera o di paraffina indurita.

II. Poiché il fluoruro di calcio naturale contiene della silice si forma nel trattamento del fluoruro di silicio che sciogliendosi nell'acqua genera acido fluosilicico e silice gelatinosa rendendo impuro l'acido fluoridrico. Per avere questo in migliori condizioni di purezza, prima di condensarlo si fanno passare i suoi vapori in un tubo contenente del fluoruro di sodio riscaldato a 300°-350°; il fluoruro di silicio viene fissato dal fluoruro di sodio allo stato di fluosilicato sodico, mentre l'acido fluoridrico rimane inalterato.

5. Cloro. Si trova in commercio allo stato liquido in bombole di varia capacità; un kg. di cloro liquido fornisce 315 l. del gas a 0° e 760 mm di pressione.

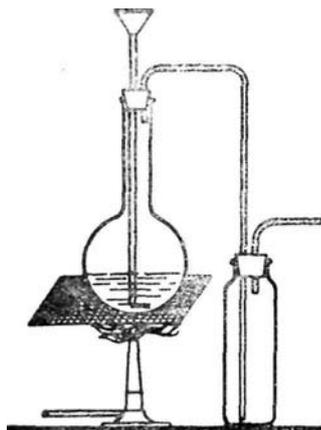


Fig. 2. - Apparecchio per la preparazione del cloro

Volendolo preparare in quantità modeste si procede per via chimica facendo agire acido cloridrico su cloruro di calce, oppure sopra biossido di manganese o meglio su permanganato potassico. L'apparecchio adoperato è di solito un pallone di vetro di capacità adeguata al quale si adatta un tappo di sughero ⁽¹⁾ portante due fori: in uno passa un tubo di sicurezza piegato ad S od anche un tubo diritto terminante con un imbutino, che deve giungere sin quasi al fondo del pallone; nell'altro un tubo piegato a gomito per l'uscita del gas, il quale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente dell'acqua e successivamente ad un'altra boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato se si vuole avere il gas allo stato secco. Il cloro gassoso si raccoglie per spostamento di aria conducendolo nel recipiente con un tubo di vetro terminante al suo fondo. Poiché il cloro è dotato di proprietà tossiche conviene collocare l'apparecchio sotto una buona cappa di aspirazione.

I. Il cloruro di calce, prodotto complesso al quale si dà la formula CaCl_2O (vedi n. 168), viene decomposto dall'acido cloridrico alla temperatura ordinaria; la reazione è rappresentata con l'equazione:



Si pongono nel pallone ad es. 200 gr di cloruro di calce ad alto titolo clorometrico e si fanno colare lentamente attraverso il tubo ad S circa 250 cm^3 di acido cloridrico della densità 1,125, cioè dell'acido concentrato addizionato di $1/3$ del suo volume di acqua. Il cloro si sviluppa immediatamente. Volendo ottenere una corrente gassosa più regolare conviene agglomerare

¹ Il cloro, intaccando facilmente le sostanze organiche, corrode in breve i tappi di sughero ed i tubi di gomma impiegati per i raccordi, per cui vanno rinnovati di frequente. Si rallenti l'attacco dei tappi abbrustolandoli alla fiamma in modo da rivestirli di uno straterello di carbone inattaccabile dal cloro, oppure paraffinandoli per immersione in paraffina fusa.

il cloruro di calce commerciale mescolato con gesso cotto per compressione in una pressa di legno o di ferro piombato.

Dalla quantità indicata di cloruro di calce si ottengono, a seconda del suo titolo, da 20 a 25 l. di cloro gassoso a 0° e 760 mm.

II. Il biossido di manganese reagisce a caldo con l'acido cloridrico:



Come indica l'equazione si svolge allo stato di gas solo la metà del cloro contenuto nell'acido cloridrico impiegato, poiché il rimanente rimane combinato allo stato di cloruro manganoso; in pratica occorre far intervenire una quantità di acido cloridrico superiore alla teorica. Impiegando il biossido di manganese naturale (pirolusite macinata) che contiene dei carbonati il cloro è inquinato da anidride carbonica; per evitare la presenza di questa impurità si fa bollire dapprima il minerale con acido nitrico diluito e poi lo si lava con acqua.

Si introducono nel pallone ad es. 60 gr di biossido di manganese preferibilmente allo stato di granuli, si versano attraverso al tubo di sicurezza 100 gr di acido cloridrico della densità di 1,14 circa e si riscalda, prima dolcemente poi più forte, in modo da mantenere regolare lo sviluppo del gas. Di tanto in tanto si aggiungono, sempre attraverso al tubo di sicurezza, delle nuove quantità di acido cloridrico più concentrato, ma la reazione si arresta prima che tutto il biossido di manganese abbia reagito.

Il cloro contenuto nell'acido cloridrico viene meglio utilizzato (in teoria tutto) quando si fa reagire sul biossido di manganese una miscela di acido cloridrico e di acido solforico: per 1 p. di pirolusite 2 p. di acido cloridrico della densità 1,14 ed 1 p. di acido solforico concentrato diluito con egual peso di acqua. Oppure quando si riscalda un miscuglio formato da:

biossido di manganese	5	p.
cloruro di sodio	11	
acido solforico	14	

L'acido solforico deve essere diluito con egual volume di acqua. Si ottiene circa il 95% del cloro contenuto nell'acido cloridrico impiegato.

III. Uno sviluppo regolare di cloro puro si ottiene con il metodo di Grebe facendo agire acido cloridrico concentrato su permanganato potassico; da 10 gr di questo prodotto e 65 cm³ di acido cloridrico concentrato si ottengono 11 gr circa di cloro. Si pone il composto del manganese nel pallone e si fa scendere l'acido attraverso il tubo di sicurezza riscaldando dolcemente.

IV. Quando si desidera ottenere della «acqua di cloro», cioè una soluzione acquosa di gas cloro, si conduce questo in una o più bocce contenenti per 3/4 dell'acqua fredda; la soluzione satura è poi travasata in bottiglie tenute piene in un luogo fresco ed al riparo dalla luce. L'acqua di cloro si altera però facilmente. Se i recipienti contenenti l'acqua destinata ad assorbire il cloro vengono raffreddati esternamente con ghiaccio in modo da mantenere la temperatura a 5-6°, si separa una poltiglia cristallina di «idrato di cloro» corrispondente alla formula $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, che si può raccogliere filtrando rapidamente su tela di amianto.

L'idrato di cloro si presta per dimostrare la possibilità di liquefare il cloro per raffreddamento e debole pressione ripetendo la classica esperienza di Faraday. A tale uopo si introducono alcuni cristalli dell'idrato, ben asciutti, in un tubo di vetro a pareti robuste, del diametro di 10-12 mm., lungo 40-45 cm, piegato ad angolo retto nella parte centrale e chiuso ad una estremità; dopo aver introdotto l'idrato di cloro lo si chiude per fusione alla fiamma.

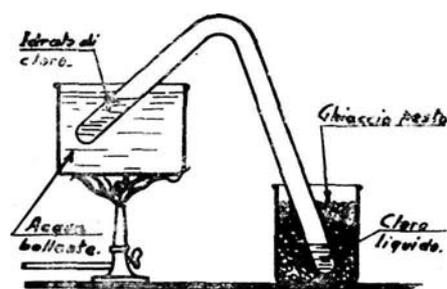


Fig. 3. - Apparecchio per la preparazione del cloro liquido dall'idrato di cloro.

Immergendo la parte contenente l'idrato di cloro in un bagno di acqua bollente, mentre l'altra si tiene circondata da ghiaccio pesto, il cloro gassoso che si libera dall'idrato passa allo stato liquido nella parte raffreddata. Riportando questa alla temperatura ordinaria il cloro torna a passare allo stato gassoso e rigenera l'idrato di cloro, per cui l'esperienza può essere ripetuta infinite volte.

6. Acido cloridrico. - L'acido cloridrico (soluzione acquosa di cloruro di idrogeno) si trova facilmente in commercio ed è quindi inutile descrivere la sua preparazione che si realizza per sintesi diretta, per riscaldamento del cloruro di sodio o di magnesio con acido solforico concentrato o per recupero di quello ottenuto come sottoprodotto in alcune sintesi organiche. Tuttavia può aversi bisogno di cloruro di idrogeno secco ed in tal caso si procede nel modo seguente: in un pallone avente la capacità minima di 1,5 l si pongono 300 gr di cloruro di sodio ed una miscela fredda di 300 cm³ di acido solforico concentrato e 90 cm³ di acqua; si chiude il recipiente con un tappo

di sughero biforato portante un tubo di sicurezza ad S contenente un po' di mercurio ed un tubo piegato a gomito per lo svolgimento del gas. Questo tubo è collegato a sua volta con due bocce lavatrici susseguenti che contengono dell'acido solforico concentrato. Riscaldando il pallone con moderazione si produce una corrente regolare di cloruro di idrogeno, il quale si essicca gorgogliando nell'acido solforico.

7. Acido ipocloroso. - Si può ottenerlo allo stato di soluzione acquosa trattando a freddo una soluzione limpida di cloruro di calce (vedi n. 168) con anidride carbonica fatta gorgogliare lentamente:



Quando l'anidride carbonica non dà più origine al carbonato di calcio insolubile e prima che essa cominci a riportarlo in soluzione allo stato di bicarbonato di calcio, si filtra. La soluzione di acido ipocloroso così ottenuta si conserva per alcuni giorni se tenuta in recipiente chiuso a bassa temperatura ed al buio.

Il procedimento è comodo quando si vuole ottenere acido ipocloroso allo stato nascente perché reagisca come ossidante o come clorurante su una data sostanza introdotta nella stessa soluzione del cloruro di calce.

8. Biossido di cloro. - Questo composto ClO_2 , chiamato impropriamente perossido di cloro, è nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione un gas gialloverdastro che si condensa a freddo in un liquido oleoso rossastro in cui esso è polimerizzato nel dimero Cl_3O_4 o ipocloride. Ha un energico potere ossidante tanto che in presenza di sostanze combustibili, anche in tracce, può esplodere con grande violenza. Per questo motivo la sua preparazione richiede particolari cautele. Il procedimento che presenta minori pericoli consiste nel riscaldare a 60° su bagnomaria una miscela di 20 gr di clorato potassico e 90 gr di acido ossalico cristallizzato:



L'operazione si effettua in una storta di vetro collegata ad un tubo ad U immerso in una miscela di ghiaccio e sale; il collegamento si raggiunge con un po' di gesso, escludendo i tappi di sughero o di gomma. Il biossido di cloro si condensa nel tubo ad U separandosi dall'anidride carbonica.

9. Acido clorico. - I. Una soluzione acquosa concentrata di acido clorico HClO_3 si prepara sciogliendo 80 gr di clorato di bario (vedi n. 190) in 170

cm³ di acqua ed aggiungendo a piccole frazioni 34,3 gr di acido solforico a 66° Bé. mantenendo bassa la temperatura per evitare la formazione di acido perclorico; è bene tenere il recipiente in ghiaccio-pesto. Dopo filtrazione del solfato di bario si ha una soluzione della densità 1,11 contenente solo tracce di acido solforico, la quale può essere evaporata nel vuoto sino a raggiungere la densità di 1,28; contiene allora il 40% di acido clorico.

II. Si può ottenerlo anche mescolando una soluzione di 27 gr di clorato sodico in 54 cm³ di acqua con una di 38 gr di acido tartarico nello stesso volume di acqua; si aggiunge poi un doppio volume di alcol assoluto e si lascia in riposo per 24 ore in un luogo fresco, filtrando in seguito il tartrato acido di sodio che si è separato.

10. Acido perclorico. - Una soluzione acquosa di questo acido HClO₄ si ottiene sciogliendo 10 gr di perclorato potassico in 70 cm³ di acqua e aggiungendo 50 cm³ di acido fluosilicico della densità 1,25; si lascia in riposo per 24 ore, poi si separa per filtrazione il fluosilicato potassico formatosi e si distilla il filtrato a bagnomaria ad una pressione di 50-70 mm.

11. Bromo. - I. Lo si ottiene in laboratorio inviando una corrente di cloro in una soluzione di bromuro di sodio:



Occorre evitare un eccesso di cloro ed è più conveniente aggiungere alla soluzione di bromuro di sodio acidificata con acido solforico la quantità strettamente necessaria di clorato potassico (per 100 gr di bromuro sodico 19 gr di clorato potassico) affinché avvenga la reazione:



Riscaldando il bromo messo in libertà distilla; lo si raccoglie in un recipiente raffreddato.

II. Il bromo ottenuto con i procedimenti accennati ed anche il bromo commerciale contiene del cloro allo stato di cloruro di bromo; per purificarlo lo si sbatte energicamente in una boccia a rubinetto con la metà del suo volume di una soluzione tiepida di bromuro sodico al 10% e dopo averlo separato dal liquido acquoso lo si torna a distillare.

III. L' « acqua di bromo », soluzione satura di bromo in acqua, si ottiene agitando 3,5 gr di bromo in 100 cm³ di acqua alla temperatura ordinaria, senza separare l'eccesso di bromo indisciolto. Va tenuta al riparo dalla luce. Una soluzione più concentrata si ottiene agitando il bromo con una solu-

zione di bromuro di potassio o di sodio.

12. Acido bromidrico. - I. L'acido bromidrico gassoso HBr (bromuro di idrogeno) si prepara prendendo un pallone chiuso mediante un tappo di sughero a 2 fori: in uno passa l'estremità del tubo di una piccola boccia a rubinetto contenente circa 135 gr di bromo, nell'altro un tubo piegato a gomito che si collega ad un tubo ad U contenente da una parte del bromuro ferrico e dall'altra dell'antracene cristallizzato. Si unisce il tubo ad U con un altro tubo terminante nel recipiente destinato a raccogliere il gas, ad es. una campanella piena di mercurio capovolta in un bagno dello stesso metallo. Immergendo il pallone in acqua fredda vi si introducono 100 gr di benzene secco ed alcuni grammi di bromuro ferroso anidro (oppure di limatura di ferro o di alluminio) e si lascia cadere goccia a goccia il bromo, il quale reagendo con il benzene dà origine a monobromobenzene con sviluppo di acido bromidico:



Quando circa la metà del bromo è stata introdotta non è più necessario raffreddare il pallone. I vapori di bromo e di benzene trascinati dal gas vengono fissati nel tubo ad U; il bromuro di idrogeno si raccoglie nella campanella allo stato di gas incolore.

II. Una soluzione acquosa diluita di acido bromidrico si ottiene ponendo del bromo in un pallone, ricoprendolo di acqua in quantità pari a circa 10 volte il suo peso e facendo arrivare dell'acido solfidrico (vedi n. 18) mediante un tubo adduttore che giunge sino al fondo del recipiente. Poco a poco il bromo passa allo stato di acido bromidrico:



Quando tutto ha reagito e la soluzione acquosa è incolore, si allontana l'eccesso di idrogeno solforato trattenuto e si filtra per separare lo zolfo depositato.

13. Iodio. - I. Interessano i procedimenti che permettono di recuperare lo iodio dai residui delle analisi iodometriche, i quali contengono questo metalloide di rado allo stato libero, più sovente sotto la forma di acido iodidrico, di ioduro e di iodato alcalino. I liquidi residuari, raccolti in un boccione man mano che si producono, vengono travasati in una capsula di porcellana e addizionati di un po' di bisolfito sodico onde ridurre gli iodati in ioduri e far passare anche in questo stato lo iodio libero. Si aggiunge in seguito un leggero eccesso di soluzione di solfato di rame, il quale dà origine a ioduro

rameoso bianco insolubile con liberazione di iodio se non sussiste ancora del bisolfito sodico. Qualora il precipitato si presenti giallognolo si aggiunge ancora la quantità necessaria di bisolfito. Dopo riposo per 12-24 ore si raccoglie su un filtro lo ioduro rameoso, lo si lava ripetutamente con acqua, poi lo si spappola in poca acqua e lo si tratta con un leggero eccesso di acido cloridrico e di nitrito sodico oppure di acido solforico e di bicromato potassico. Lo iodio che si separa formando una specie di fango nerastro tendente ad aderire alle pareti del recipiente, viene raccolto per filtrazione o meglio per distillazione in corrente di vapore. Il prodotto così ottenuto si purifica per sublimazione.

II. Volendo prepararlo partendo dallo ioduro potassico commerciale si sciolgono 100 gr di questo in 200 cm³ di acqua, si aggiungono poco a poco 100 gr di acido solforico concentrato e poi 28 gr di bicromato potassico polverizzato; si agita energicamente, poi si raccoglie lo iodio, lo si lava e lo si asciuga all'aria.

14. Acido iodidrico. - Si ottiene una soluzione acquosa di acido iodidrico HI della densità di 1,7 che ne contiene il 52% introducendo in un pallone 100 cm³ di acqua e circa 1 gr di iodio in polvere fina e facendo passare nella sospensione una lenta corrente di idrogeno solforato, il quale trasforma lo iodio in acido iodidrico con liberazione di zolfo:



Quando tutto lo iodio ha reagito se ne introduce una nuova quantità continuando a far gorgogliare l'acido solfidrico e tale operazione si ripete sino a che sono stati consumati 10 gr di iodio. A questo punto si aggiungono altri 20 gr di iodio polverizzato, il quale si scioglie nella soluzione di acido iodidrico. Nella soluzione bruna risultante si torna a far passare l'idrogeno solforato sino a che il liquido non presenta più che la tipica colorazione dello zolfo precipitato. Si sostituisce allora la corrente di acido solfidrico con una di anidride carbonica allo scopo di eliminare l'idrogeno solforato disciolto, poi si separa lo zolfo per filtrazione. La soluzione di acido iodidrico si conserva in recipienti chiusi al riparo della luce.

15. Anidride iodica. - La preparazione dell'anidride iodica I₂O₅ si compie in una storta tubolata il cui collo penetra in un palloncino mantenuto immerso in acqua fredda; nella tubulatura laterale si fa passare un tubo che penetra sino al fondo della storta, fissandolo con un po' di amianto e silicato di sodio. Si introducono nella storta 30 gr di iodio polverizzato e 120 cm³ di acido nitrico puro della densità 1,52 (99,8%); si agita e poi si riscal-

da dolcemente inviando nel contempo una forte corrente di aria attraverso il tubo allo scopo di allontanare rapidamente i vapori nitrosi che si producono altrimenti essi riducono l'anidride iodica:



Di tanto in tanto si arresta il riscaldamento e si rimette nella storta il liquido distillato nel palloncino. Quando tutto lo iodio ha reagito si elimina l'eccesso di acido nitrico, si lascia raffreddare e si riprende il residuo bianco con un po' di acqua; la soluzione si evapora in seguito sino a siccità. L'anidride iodica rimane come polvere cristallina che si riscalda per un po' di tempo sopra i 170° onde trasformare le piccole quantità di acido iodico presenti.

16. Tricloruro di iodio. - Il tricloruro di iodio ICl_3 , si prepara per sintesi diretta. Si prende una campana di vetro munita di una tubatura laterale e di una superiore e dopo averla collocata sopra un piatto di porcellana si innesta nella tubatura laterale il collo di una piccola storta chiudendo quella superiore con un tappo a due fori; in uno si fa passare un tubo unito ad un apparecchio produttore di cloro gassoso, nell'altro un piccolo tubo che permette l'uscita del cloro eccedente. Tutto l'apparecchio deve essere ben asciutto. Introdotti nello storta 20 gr di iodio si incomincia a riempire la campana di cloro ben disidratato, poi si riscalda la storta onde volatilizzare lo iodio; i vapori di questo penetrando nella campana reagiscono immediatamente con il cloro dando origine al tricloruro di iodio, il quale si raccoglie sul piatto e sulle pareti fredde della campana allo stato di croste e di cristalli gialli. Si regola opportunamente il riscaldamento della storta e l'afflusso del cloro in modo da mantenere questo in costante eccesso nella campana. Quando tutto lo iodio ha reagito si stacca il tricloruro e lo si conserva in un flaconcino chiuso di vetro giallo; quello che aderisce troppo tenacemente al piatto od al vetro della campana lo si scioglie in un po' di acqua ottenendo così una soluzione di tricloruro di iodio.

17. Zolfo. - Come è noto lo zolfo si presenta in parecchie modificazioni allotropiche, di cui le principali sono: lo zolfo ottaedrico, lo zolfo prismatico, lo zolfo amorfo plastico e precipitato e lo zolfo colloidale.

I. Si ottiene lo zolfo cristallizzato in ottaedri (zolfo ordinario) per evaporazione di una soluzione di zolfo nel solfuro di carbonio. In un pallone della capacità di 500 cm³ circa si pongono 250 cm³ di solfuro di carbonio e 120 gr di zolfo in cannoli polverizzato (i « fiori di zolfo » che si raccolgono nel rapido raffreddamento dei vapori di zolfo, non sono completamente solubili

nel detto solvente); dopo aver chiuso il pallone si lascia che lo zolfo si sciolga agitando di tanto in tanto senza riscaldare. La soluzione, eventualmente separata per decantazione dal residuo indisciolto, si travasa in una capsula od in un bicchiere; se il liquido intorbida subito in conseguenza della separazione di un po' di zolfo si aggiunge ancora del solfuro di carbonio sino a renderlo limpido. Si ricopre il recipiente con un foglio di carta da filtro per rallentare l'evaporazione del solvente e si abbandona il tutto in un luogo fresco, lontano da qualsiasi fiamma. In breve cominciano a separarsi dei piccoli cristalli ottaedrici che crescono poco a poco di volume, tanto più se si mantiene in assoluto riposo il liquido e si evitano variazioni di temperatura. Quando la cristallizzazione è terminata si tolgono i cristalli dal recipiente e si lasciano asciugare all'aria.

II. Lo zolfo prismatico o monoclinico si ottiene facendo fondere dello zolfo ordinario in un crogiolo di terracotta, che poi si lascia raffreddare quando lo zolfo è tutto liquido. Appena cominciano a formarsi sulla massa fusa dei piccoli aghi gialli che aumentano di numero sino a formare una crosta solida si fora questa in 2 punti mediante un bastoncino di ferro riscaldato (non rovente) ed inclinando il crogiolo verso uno di essi si scola lo zolfo tuttora liquido. Si toglie in seguito la crosta con un coltello; la parete interna del crogiolo appare ricoperta di bei cristalli aghiformi, che si possono conservare mantenendoli a 95° . Alla temperatura ordinaria si trasformano in zolfo ottaedrico.

III. - Lo zolfo amorfo, chiamato anche « magistero di zolfo » si ottiene decomponendo con un acido diluito la soluzione di un polisolfuro alcalino. Si riscaldano ad es. sino a soluzione completa 120 gr di solfuro sodico cristallizzato, 64 gr di fiori di zolfo e 100 cm^3 di acqua; si diluisce la soluzione del polisolfuro di sodio così ottenuta portandone il volume a circa 4 l. e si aggiungono lentamente 115 gr di acido cloridrico concentrato diluiti ad 1 l. con acqua. Si agita continuamente arrestando l'addizione dell'acido cloridrico quando il liquido lattiginoso ha preso una reazione acida non eccessiva. Si raccoglie allora lo zolfo precipitato, lo si lava con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non intorbida più per addizione di alcune gocce di nitrato di argento e lo si lascia asciugare all'aria.

IV. Lo zolfo plastico si ottiene facendo fondere dello zolfo ordinario, portandolo ad una temperatura compresa fra 300° e 400° alla quale è ben fluido e colandolo in piccolo getto in un vaso contenente molta acqua fredda; a contatto di questa si rapprende in una massa molle, bruno giallastra, elastica quasi come il caucciù, che si trasforma poco a poco in zolfo ordinario indurendo.

V. Ecco un metodo per la preparazione dello zolfo colloidale. Si sciolgono 50 gr di tiosolfato sodico in 30 cm^3 di acqua e si fa cadere la soluzio-

ne goccia a goccia agitando in 70 gr di acido solforico concentrato posto in un bicchiere raffreddato con ghiaccio. Si aggiungono in seguito da 30 a 50 cm³ di acqua e si riscalda per 10-15 minuti su bagnomaria per scacciare l'anidride solforosa formatasi, avendo cura di non sorpassare 80°. Si ottiene così una sospensione di zolfo colloidale ricca di solfato di sodio, il quale si allontana per dialisi (vedi n. 355-III): non conviene eliminarlo completamente poiché in piccola dose facilita la stabilità della sospensione colloidale.

VI. Si può ancora ottenere lo zolfo colloidale inviando una corrente di idrogeno solforato in una soluzione acquosa fredda di anidride solforosa; ogni bolla di gas dà origine a dei fiocchi di zolfo che si depositano:



Separati per filtrazione essi danno con acqua una idrosola contenente un po' di acido solforico, che si allontana sottoponendo la soluzione colloidale alla dialisi.

18. Idrogeno solforato. - 1. L'idrogeno solforato od acido solfidrico si prepara decomponendo il solfuro ferroso (vedi n. 361) con acido cloridrico diluito con 2-3 volumi di acqua o con acido solforico a 66° Bé. diluito con 6-8 volumi di acqua; il primo ha l'inconveniente di venir trasportato in parte dall'idrogeno solforato, il secondo di dare origine a solfato ferroso poco solubile, il quale cristallizza facilmente, tanto più nella stagione fredda, depositandosi, sui pezzi di solfuro di ferro ed impedendo il loro attacco. Il trattamento si fa in un Kipp o nell'apparecchio di Deville (vedi n. 1); il gas che si svolge si lava in acqua e volendolo avere allo stato anidro lo si fa passare successivamente in una colonna di Fresenius contenente del cloruro di calcio fuso. I liquidi residuali dell'attacco del solfuro ferroso sono utilizzabili per la preparazione del cloruro (vedi n. 357) o del solfato di ferro (vedi n. 362).

II. Produzioni limitate di idrogeno solforato si ottengono riscaldando una miscela di paraffina e di zolfo, associata con una sostanza inerte, ad es. farina fossile, amianto, ecc. Si uniscono ad es. per fusione 100 p. di paraffina con 200 p. di zolfo macinato e 100 p. di farina fossile. Introducendo un po' del prodotto in un palloncino collegato ad un tubo di sviluppo comprendente una piccola bolla o un tubo ad U in cui lo zolfo eventualmente sublimato si condensa, si ottiene per riscaldamento a fuoco diretto uno sviluppo regolare di idrogeno solforato in buone condizioni di purezza.

III. Idrogeno solforato si ottiene anche come sottoprodotto nella preparazione del cloruro di bario dal solfuro di questo metallo (vedi n. 189).

19. Cloruro di zolfo. - Questo composto della formula S_2Cl_2 è un liquido giallo rossastro d'odore sgradevole che fuma abbondantemente all'aria ed irrita le mucose; è necessario quindi non respirare i suoi vapori e proteggere gli occhi. Lo si prepara per sintesi diretta. Si prende una storta tubulata in vetro duro e dopo averla collocata sopra un bagno di sabbia si fa penetrare l'estremità nel collo di un palloncino da distillare assicurandola con un pezzo di tubo di gomma posto all'esterno. L'estremità della storta deve sorpassare la tubulatura laterale del palloncino, la quale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. Nella tubulatura della storta si adatta un tappo attraversato da un tubo di vetro che giunge sin quasi a fondo e si collega con una bombola di cloro liquido oppure con un apparecchio che fornisce cloro gassoso secco (vedi n. 5).

Preparato in questo modo l'apparecchio, si introducono nella storta 15-20 gr di fiori di zolfo e si riscalda sino a che la zolfo è ben liquido e la sua temperatura è prossima al punto di ebollizione (446°). A questo punto si fa arrivare una rapida corrente di cloro; il cloruro di zolfo che si forma si condensa nel palloncino. Quando tutto lo zolfo ha reagito si interrompe il passaggio del cloro, si lascia raffreddare e si rettifica il cloruro di zolfo sottoponendolo alla distillazione. Il prodotto puro bolle a 138° .

20. Anidride solforosa. - I. Per ottenere in laboratorio questo composto dello zolfo, che in commercio si trova allo stato liquido in bombole di acciaio od anche in tubi di vetro robusto da gr 100, il metodo più in uso utilizza l'azione dell'acido solforico concentrato e caldo su alcuni elementi: rame, mercurio, carbonio, ecc.; con i due primi si ottiene anidride solforosa pura, con il carbonio (carbone di legna) si determina la formazione contemporanea di anidride carbonica. La reazione chimica nel caso del rame è la seguente:



Adoperando il carbone è espressa dalla equazione:



dalle quali si deduce che mentre con il rame ed egualmente con il mercurio solo la metà dell'acido solforico impiegato viene ridotta in anidride solforosa, con il carbone tutto l'acido solforico è utilizzato. L'operazione si compie in uno dei soliti apparecchi per lo sviluppo dei gas a caldo, costituito ad es. da un pallone di capacità adatta chiuso da un tappo a due fori, in uno dei

quali passa un tubo di sicurezza ad S che giunge sin quasi al fondo del pallone stesso: nell'altro un tubo adduttore del gas, che si collega mediante un pezzo di tubo di gomma ad una boccia di lavaggio. Impiegando i due metalli citati in questa si pone dell'acqua onde trattenere le goccioline di acido solforico trascinate dalla corrente gassosa, se invece si adopera carbone si sostituisce l'acqua con una soluzione di potassa o di soda caustica, la quale fissa tanto l'acido solforico quanto l'anidride carbonica. Volendo avere l'anidride solforosa allo stato secco si fa seguire alla boccia di lavaggio una colonna di Fresenius riempita di cloruro di calcio fuso.

Si introducono ad es. nel pallone 20 gr di tornitura di rame e 60 gr (33 cm³) di acido solforico a 66° Bé, poi si riscalda gradatamente in modo da rendere regolare l'attacco del metallo; lo sviluppo dell'anidride solforosa continua sino a che tutto il rame si è trasformato in solfato. Il mercurio reagisce meno rapidamente; lo si impiega nella quantità doppia di quella indicata per il rame. Con il carbone di legna si prendono 20 gr di questo e 120 gr di acido solforico concentrato; il carbone deve essere ridotto in pezzetti della grossezza di un pisello.

II. Si può utilizzare anche la decomposizione del bisolfito, del solfito o del tiosolfato di sodio con un acido, preferibilmente non volatile, come l'acido solforico diluito, nella quale si libera anidride solforosa; nel caso del tiosolfato anche zolfo precipitato. La reazione, che avviene a freddo, può compiersi nell'apparecchio di Kipp impiegando del bisolfito sodico solido mescolato con gesso e foggato sotto pressione in cubetti. Il metodo è applicalo specialmente quando l'anidride solforosa deve agire allo stato nascente e quindi con la maggior attività riducente e decolorante sopra una data sostanza.

III. Anidride solforosa allo stato di soluzione acquosa (acido solforoso) si ottiene facendola gorgogliare sino a saturazione in acqua fredda, fatta bollire di recente affinché contenga la minor quantità possibile di aria disciolta; l'ossigeno atmosferico trasforma infatti facilmente l'acido solforoso in acido solforico. La soluzione va conservata in recipienti chiusi.

21. Anidride solforica. - Questo composto, che si presenta in cristalli aghiformi bianchi setacei da maneggiarsi con prudenza e da conservarsi in recipienti ben chiusi poiché a contatto dell'aria produce densi fumi bianchi e si trasforma parzialmente in acido solforico, si può ottenere in quantità modeste sottoponendo alla distillazione l'acido solforico fumante od oleum.

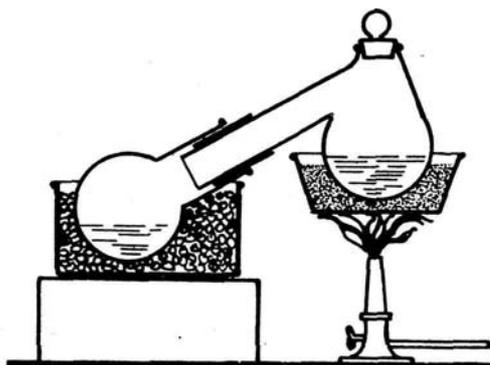


Fig. 4 - Apparecchio per la preparazione dell'anidride solforica.

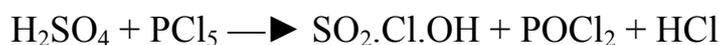
Vengono indicate con tali denominazioni delle soluzioni di anidride solforica in acido solforico monoidrato, a titolo variabile; l'oleum più comune contiene il 30% di anidride solforica.

Si prende ad es. una storta di vetro portante una tubulatura chiusa con tappo a smeriglio ed il cui collo si fa penetrare in un recipiente collettore, quale può essere un palloncino, assicurandolo mediante un cartone di amianto. La storta si colloca su un bagno di sabbia, il palloncino si immerge in ghiaccio pesto. Introdotta nella storta una certa quantità di oleum, si riscalda molto lentamente; ad un certo punto l'anidride solforica comincia a distillare raccogliendosi nel recipiente raffreddato ove cristallizza. Poiché il cartone di amianto non chiude e non deve chiudere ermeticamente, dalla connettitura escono dei fumi irritanti; la preparazione va quindi fatta sotto la cappa.

22. Cloridrina solforica. - La cloridrina solforica od acido clorosolfonico $\text{SO}_2\text{Cl.OH}$, che si può considerare come provenire dall'acido solforico per sostituzione di un gruppo ossidrilico con un atomo di cloro, si prepara facendo combinare l'acido cloridrico gassoso secco con anidride solforosa oppure per azione del penta cloruro di fosforo (vedi n. 42) su acido solforico monoidrato, il quale a sua volta si ottiene addizionando l'acido solforico a 66° Bé. di un po' di oleum affinché l'anidride solforica di questo fissi l'acqua presente (circa 4%).

Si prendono ad es. 45 cm^3 di acido solforico a 66° Bé., vi si aggiungono 5 cm^3 di acido solforico fumante e si introduce la miscela in un pallone da 500 cm^3 , la si addiziona poi di 125 gr di pentacloruro di fosforo versati molto lentamente.

L'operazione va fatta sotto una buona cappa di tiraggio poiché nella reazione si ha uno sviluppo copioso di acido cloridrico ed anche la cloridrina solforica fuma fortemente all'aria:



Quando cessa lo sviluppo di acido cloridrico si travasa il contenuto in un pallone da distillare (il termometro non va fissato con un tappo di sughero che verrebbe tosto corrosivo ma con cartone di amianto) e si riscalda raccogliendo il distillato in un recipiente immerso in un bagno di acqua fredda. La frazione che distilla fra 145° e 160° contiene l'acido clorosolfonico e piccole quantità di ossicloruro di fosforo e la si sottopone ad una nuova distillazione dopo averla addizionata di 1-2 cm³ di acido solforico monoidrato. Il prodotto puro bolle a 158°.

23. Acido fluosolfonico. - Si ottiene questo acido complesso della formula HFSO₃ per azione del fluoridrato di potassio sull'acido solforico fumante:



In 40 cm³ di acido solforico fumante posti in una capsula di platino raffreddata con ghiaccio e sale si introducono in piccole porzioni agitando 20 gr di fluoridrato di potassio; la massa vischiosa risultante, che fuma alquanto all'aria, si riscalda lentamente a 100° per scacciare l'anidride solforica in eccesso (si libera anche dell'acido fluoridrico), poi si distilla in una storta di vetro duro portando la temperatura sino a 250°. Il distillato costituito dall'acido fluosolfonico si rettifica raccogliendo la frazione bollente a 163° che si conserva in tubi chiusi alla lampada. I raccordi fra la storta od il pallone di distillazione e il recipiente raccogliitore debbono essere fatti con amianto, escludendo la gomma ed il sughero.

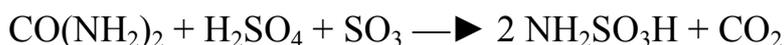
24. Cloruro di solforile. - Questo composto della formula SO₂Cl₂ si ottiene per azione del cloro sopra l'anidride solforosa; la reazione è facilitata dalla presenza di un po' di canfora. Per la sua preparazione in piccolo si prende una bottiglia di Woulf a 3 colli; in due di essi si fa passare con l'aiuto di un tappo di gomma (il sughero viene corrosivo rapidamente) due tubi di vetro che giungono sino al fondo della bottiglia e di cui uno si collega ad un apparecchio per lo sviluppo di cloro, l'altro a quello che fornisce anidride solforosa. Il terzo collo si chiude con un tappo attraversato da un tubo piegato due volte ad angolo retto, il quale pesca in una soluzione di soda caustica destinata a fissare l'eccesso dei gas reagenti. Si pongono circa 20 gr di canfora nella bottiglia di Woulf e si fa passare dapprima l'anidride solforosa, la quale è fissata dalla canfora dando origine ad un liquido mobile; si sospende l'introduzione di questo gas sostituendolo con il cloro sino a che esso cessa di venir adsorbito. Si ripetono i passaggi alternativi dei due gas fin quando si constata che il volume del liquido rimane costante. Si tra-

vasa allora il contenuto della bottiglia in un pallone da distillare e si distilla raccogliendo ciò che passa sotto i 100°; con una nuova distillazione si ottiene il prodotto puro, il quale bolle a 70°. I residui delle distillazioni possono essere riuniti e sottoposti ad un nuovo trattamento con cloro e anidride solforosa per ottenere ancora dell'altro cloruro di solforile.

25. Acido solfammino. - L'acido solfammino o amminosolfonico $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ è allo stato puro una sostanza cristallina incolore, alquanto solubile in acqua, che si può avere facendo reagire anidride solforosa sopra una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina:



e poi evaporando la soluzione su bagnomaria sino a che l'acido solfammino cristallizza. Una resa maggiore si ottiene facendo agire urea con acido solforico fumante:



Si scioglie dapprima l'urea in un eccesso di acido solforico concentrato poi si aggiunge poco a poco l'oleum sotto forte agitazione; l'acido solfammino che precipita è raccolto e purificato facendolo cristallizzare dall'acqua.

26. Acidi tionici. Degli acidi formanti la serie tionica ricordiamo l'acido ditionico $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ e l'acido tetrationico $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, i quali si ottengono decomponendo con acido solforico diluito i corrispondenti sali di bario (vedi n. 192 e 193); la soluzione acquosa va concentrata nel vuoto a bassa temperatura onde evitare la loro facile decomposizione.

27. Selenio. - I. Accenniamo brevemente al metodo di preparazione dalle melme che si raccolgono nelle camere di piombo quando per la fabbricazione dell'acido solforico vengono impiegate delle piriti selenifere. Tali depositi dal colore rossastro vengono raccolti, lavati con acqua calda, fatti essiccare e poi mescolati con circa 6 volte il loro peso di una miscela formata da 2 p. di carbonato sodico e 3 p. di nitrato sodico; la massa è riscaldata al rosso in un crogiolo di ferro o di nichel. Il riscaldamento deve essere lento onde ridurre al minimo le perdite di selenio per sublimazione ed a tale scopo conviene ricoprire la massa con un po' della miscela sodica sopraccitata. In queste condizioni il selenio passa allo stato di seleniato sodico. Dopo raffreddamento si estrae il prodotto con acqua bollente, si filtra e si fa pas-

sare per qualche tempo nel filtrato dell'acido solfidrico gassoso che precipita il piombo presente lasciando inalterato il seleniato alcalino. Dopo separazione del solfuro di piombo, si aggiunge acido cloridrico e si fa bollire; l'acido selenico messo in libertà si riduce in acido selenioso con sviluppo di cloro. Dall'acido selenioso si separa poi al selenio allo stato di fiocchi rossi facendo gorgogliare nella soluzione dell'anidride solforosa in eccesso. Il selenio amorfo così ottenuto viene raccolto, lavato e fatto essiccare all'aria. Se lo si riscalda rammollisce verso i 50° e per raffreddamento si rapprende in selenio vetroso, di color rosso rubino se in strato sottile, nero se in massa.

II. Il selenio amorfo riscaldato per qualche tempo a 100° si trasforma nella modificazione allotropica indicata con il nome di selenio metallico o grigio (la trasformazione ha luogo con forte sviluppo di calore), la quale è fotosensibile.

28. Acido tellurico. - Per ottenere l'acido tellurico $H_2TeO_2 \cdot 2H_2O$ ossidando il tellurio con acido clorico si prepara dapprima una soluzione di questo acido sciogliendo 24 gr di clorato di bario in 100 cm³ di acqua, aggiungendo sotto agitazione 7,2 cm³ di acido solforico concentrato diluiti con 40 cm³ di acqua e filtrando su amianto. Si introducono 12,5 gr di tellurio ridotto in polvere fina in un pallone da 500 cm³, si umettano con 5 cm³ di acido cloridrico concentrato e poi si aggiunge circa 1/4 della soluzione di acido clorico. Agitando s'inizia tosto la reazione, la quale è accompagnata da un forte sviluppo di calore e dalla liberazione di cloro; il liquido si porta alla ebollizione ed allora si aggiunge a frazioni la rimanente quantità di acido clorico. Dopo circa mezz'ora il tellurio è tutto ossidato in acido tellurico e cessa quindi lo sviluppo del cloro. Si concentra allora la soluzione sino a 1/3 del volume primitivo, prima riscaldando a piccola fiamma diretta, poi su bagnomaria; il liquido sciropposo è raffreddato con ghiaccio e tenuto in movimento per facilitare la formazione dei primi cristalli. Quando l'acido tellurico si è tutto separato lo si raccoglie su lana di vetro, lo si lava con alcol e lo si fa essiccare. Le acque madri addizionate di un egual volume di alcol forniscono altre quantità di acido tellurico.

29. Azoto. - Azoto contenente argo e gli altri gas così detti inattivi si isola dall'aria allontanando il vapor acqueo, l'anidride carbonica e l'ossigeno. Con l'aiuto di un ventilatore o di un altro apparecchio idoneo si invia una lenta corrente di aria in una boccia di lavaggio contenente una soluzione al 10-15% di soda caustica ove l'anidride carbonica viene fissata, poi in una successiva boccia contenente dell'acido solforico concentrato che trattiene il vapor acqueo ed infine in un tubo di vetro poco fusibile (tubo per

combustioni) o di grès, lungo circa 1 m., riempito di tornitura di lame e riscaldato con un fornello a gas a più fiamme; l'estremità libera di questo tubo si unisce al recipiente collettore dell'azoto, che può essere una campana piena di acqua tenuta capovolta in un bagno di acqua.

II. Azoto privo di gas inattivi si ottiene facendo bollire una soluzione di nitrito ammonico (vedi n. 158):



Questo sale può venire sostituito da una miscela di nitrito sodico e di solfato di ammonio. Ad es. in un palloncino portante il solito tubo di sviluppo dei gas si pongono 100 gr di nitrito di sodio, 150 gr di solfato ammonico e 300 cm³ di acqua; quando i due sali sono disciolti si riscalda a circa 100°. L'azoto si lava poi con una soluzione di solfato ferroso per trattenere le piccole quantità di ossido di azoto che possono formarsi e si asciuga facendolo gorgogliare in acido solforico concentrato.

II. Il bicromato di ammonio riscaldato si decompone liberando azoto. Invece di questo sale si impiega una miscela di bicromato potassico e di solfato ammonico oppure si fa bollire una soluzione in 300 cm³ di acqua di bicromato potassico, nitrito sodico e nitrato di ammonio presi tutti nella dose di 100 gr. L'azoto ottenuto viene poi purificato ed essiccato come è stato detto al n. II.

IV. Un procedimento comodo per la preparazione di quantità moderate di azoto utilizza l'azione dell'acido nitroso sopra l'urea:



Si prendono ad es. 60 gr di urea e 14 gr di nitrito sodico, si sciolgono in acqua e nella soluzione si lasciano cadere goccia a goccia 100 cm³ di acido cloridrico concentrato allungato con egual volume di acqua; l'azoto si lava prima con una soluzione di solfato ferroso, poi con idrossido di sodio ed occorrendo si asciuga con acido solforico concentrato.

30. Ammoniaca. - I. Questo composto NH₃ viene posto in commercio allo stato anidro liquefatto, oppure allo stato di soluzione acquosa (idrossido di ammonio NH₄OH) a varia concentrazione. Da questa si ottiene l'ammoniaca gassosa riscaldandola in un pallone portante un tubo di sicurezza oltre al solito tubo di sviluppo; per essicarla la si conduce in una colonna di Fresenius riempita di calce viva (non di cloruro di calcio fuso).

II. Si può applicare anche il metodo classico che consiste nel riscaldare un sale di ammonio con una base energica, ad es. cloruro o solfato ammo-

nico con soda caustica, con calce viva o spenta. Si introducono in una storta ad es. 50 gr di cloruro ammonico e 120 gr di calce viva in polvere grossolana e si riscalda lentamente per evitare che il cloruro ammonico sublimi senza decomporsi:



L'ammoniaca che si sviluppa si asciuga conducendola su calce viva come è detto al n. I.

31. Idrazina. - L'idrazina o diammido $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ è adoperata quasi sempre allo stato di idrato $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ oppure di sale, ad es. di solfato $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$; descriviamo la preparazione di questo sale che costituisce una sostanza cristallina, incolore, poco solubile in acqua fredda, assai più in quella calda.

Il procedimento consiste nell'ossidare l'urea con ipoclorito di sodio:



L'idrazina prodotta è poi salificata con acido solforico. La reazione rappresentata dalla equazione è accompagnata da reazioni secondarie per cui la resa è bassa; la si migliora operando in presenza di un colloidale organico, ad es. la colla animale.

In una capsula si fanno sciogliere 10 gr di urea in 40 cm^3 di acqua e successivamente 18 gr di soda caustica, raffreddando con il circondare la capsula di una miscela di ghiaccio pesto e sale; quando la temperatura del liquido è scesa sotto 5° , mediante un imbuto a rubinetto si lascia cadere goccia a goccia, agitando, una soluzione concentrata di ipoclorito sodico contenente circa 6 gr di cloro attivo, aggiungendo contemporaneamente una soluzione di gr, 0,5 di colla animale (la così detta colla di pesce) in pochissima acqua. Si eviti un innalzamento della temperatura. Dopo riposo per 12 ore si fa bollire il liquido per alcuni minuti, poi lo si torna a raffreddare in ghiaccio. Si aggiungono infine goccia a goccia 50 cm^3 di acido solforico al 50%, agitando per abbattere la schiuma dovuta alla liberazione di anidride carbonica. Per riposo si depone il solfato di idrazina mescolato con solfato di sodio; si raccoglie per filtrazione la poltiglia cristallina, la si lava con acqua fredda per allontanare il solfato sodico, poi la si scioglie in poca acqua bollente. Dalla soluzione calda si depone per raffreddamento il solfato di idrazina in piccoli cristalli prismatici che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria.

32. Idrossilammina. - L'idrossilammina NH_2OH è un composto basico che si pone in commercio allo stato salificato, comunemente come cloridrato o come solfato, i quali si presentano in cristalli bianchi, solubili in acqua. Viene preparata per riduzione del nitrato di etile, che effettuata con stagno e acido cloridrato conduce al cloridrato. Avvengono le reazioni:



In un pallone della capacità di circa 3 l. si introducono 6 gr di nitrato di etile, 200 gr di stagno in graniglia e 500 cm^3 di acido cloridrico concentrato diluito con 1500 cm^3 di acqua; si agita e si raffredda per far sì che la reazione avvenga lentamente. Quando la reazione è terminata (l'odore caratteristico dell'estere nitrico è quasi scomparso) si aggiunge ancora un po' di acqua e si fa passare una corrente di idrogeno solforato onde precipitare lo stagno passato in soluzione. Si filtra poi il solfuro stannoso bruno, raccogliendo il filtrato in una capsula di porcellana e si procede alla sua concentrazione prima a fuoco nudo, poi quando è già ridotto a piccolo volume riscaldandolo a bagnomaria. Si separano dapprima dei cristalli di cloruro ammonico (provengono dall'ammoniaca formatasi per reazione secondaria) contenenti delle piccole quantità di cloruro stannoso non decomposto dall'idrogeno solforato e successivamente il cloridrato di idrossilammina. La poltiglia cristallina si raccoglie per filtrazione o si lava con alcol assoluto bollente che scioglie poco il cloruro di ammonio, mentre porta in soluzione, il cloridrato di idrossilammina; dalla soluzione, eventualmente concentrata per distillazione, si separa il cloridrato in cristalli di buona purezza.

33. Monocloroammina. - Si ottiene una soluzione acquosa di monocloroammina NH_2Cl facendo reagire ammoniaca con ipoclorito di sodio:



Si prepara anzitutto la soluzione di ipoclorito facendo gorgogliare una rapida corrente di cloro in 70 cm^3 di soda caustica al 10% raffreddata con ghiaccio sino a che si ha un aumento di peso di 7 gr; si completa poi il volume a 100 cm^3 con acqua e vi si aggiungono 100 cm^3 di ammoniaca diluita con ugual volume di acqua. La soluzione di monocloroammina così ottenuta, dall'odore piccante, non si conserva.

34. Ossidulo di azoto. - Chiamato anche protossido di azoto, è un gas

incolore, dal sapore dolciastro che respirato in piccola dose produce dapprima una certa ebbrezza (dove l'antico nome di « gas esilarante ») poi una anestesia di breve durata. Si prepara con il metodo indicato nel 1911 da Quartaroli, riscaldando a 40° dell'acido formico puro con nitrato potassico, oppure decomponendo con il calore il nitrato di ammonio:

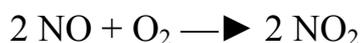


Sotto l'azione del calore questo sale dapprima fonde, poi a circa 210° comincia a decomporsi in acqua ed ossidulo di azoto; a 250-300° la decomposizione conduce invece al biossido di azoto ed all'azoto libero e può essere anche esplosiva, per cui è necessario mantenere la temperatura non oltre i 230-240°. La reazione avviene con maggior regolarità se invece del nitrato ammonico si impiega una miscela formata di 17 p. di nitrato sodico e 14 p. di solfato ammonico, ma è preferibile riscaldare il nitrato di ammonio mescolato con il doppio del suo peso di glicerina addizionata di un po' di acido solforico concentrato, poiché in queste condizioni la liberazione dell'ossidulo di azoto si compie già a 160° e quindi senza pericolo. Il trattamento si fa in una storta unita ad un tubo di sviluppo e riscaldata in bagno di olio minerale; il gas si lava con una soluzione di soda caustica e volendolo essiccare lo si fa passare successivamente su acido solforico concentrato. Volendolo raccogliere in un gasometro, poiché l'ossidulo di azoto è alquanto solubile nell'acqua fredda, si impiega acqua riscaldata a 45° oppure acqua salata.

35. Ossido di azoto. - Questo composto dalla formula NO è un gas incolore, poco solubile in acqua, che si combina rapidamente anche alla temperatura ordinaria con l'ossigeno passando allo stato di biossido NO₂ di color rosso bruno. Ne deriva che quando viene prodotto cominciano a svolgersi dall'apparecchio dei vapori di biossido e solo quando tutta l'aria preesistente nell'apparecchio è stata allontanata il gas che effluisce è incolore e può venir raccolto. Sono noti diversi metodi di preparazione fra cui ricordiamo i seguenti:

I. Il procedimento classico consiste nel far agire acido nitrico su rame o mercurio. Si adopera il solito apparecchio costituito da un pallone chiuso da un tappo di sughero a due fori, in cui passano un tubo ad imbuto che scende sino al fondo del recipiente ad un tubo destinato a condurlo il gas nella boccia di lavaggio, da cui va poi nel vaso raccogliitore, ad es. una campana piena di acqua tenuta capovolta in un bagno di acqua. Si introducono nella bottiglia circa 30 gr di ritagli o di tornitura di rame e si fanno scendere dal tubo ad imbuto 100 cm³ di acido nitrico diluito ottenuto con 45 cm³ di aci-

do nitrico d. 1,14 e 55 cm³ di acqua. L'attacco del rame è dapprima lento, poi si ravviva e, come fu detto, comincia a formarsi del biossido di azoto; si constata che nell'interno del pallone vi è una diminuzione di pressione dovuta al fatto che la reazione:



ha luogo con diminuzione di volume. Quando i vapori rossobruni sono stati eliminati totalmente solo allora si innesta il tubo di sviluppo alla boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato e si raccoglie quindi il gas. Se la reazione, rappresentata dalla equazione seguente:



tende a rallentare si riscalda dolcemente. Come residuo si ottiene del nitrato di rame.

Impiegando mercurio lo sviluppo dell'ossido di azoto è assai più regolare; invece di acido nitrico si può allora far uso di acido solforico concentrato al quale si aggiunge il 10% di nitrato sodico.

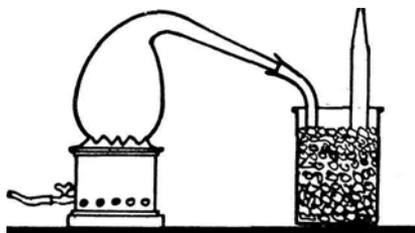
II. Si ottiene altresì per azione dell'acido nitrico sul solfato ferroso; invece di acido nitrico si impiega comunemente una miscela di nitrato sodico e di acido solforico. Nel solito pallone per lo sviluppo dei gas (vedi n. 5) si introducono 435 gr di solfato ferroso cristallizzato macinato e 445 gr di acido solforico a 52° Bé. e riscaldando dolcemente si lascia scendere attraverso il tubo ad imbuto una soluzione acquosa concentrata di 45 gr di nitrato sodico. Il liquido assume una colorazione bruno rossastra quasi nera e comincia a svolgersi del biossido di azoto, sostituito ben presto dall'ossido di azoto. La reazione cessa quando la soluzione solforica del sale di ferro è gialla per formazione di solfato ferrico.

36. Cloruro di nitrosile. - I. Il cloruro di nitrosile NOCl, gas giallo condensabile in un liquido giallo rossastro bollente a 2°, si ottiene per sintesi diretta mettendo a contatto in un recipiente riscaldato a 50°-60° e contenente del carbone animale una miscela di ossido di azoto e di cloro secchi.

II. Lo si prepara più semplicemente distillando in una storta collegata ad un recipiente collettore raffreddato con ghiaccio pesto e sale, una miscela di acido solforico concentrato, di acido nitrico fumante e di cloruro di sodio.

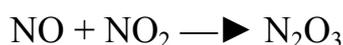
37. Anidride nitrosa. - In una soluzione acquosa al 20% di nitrito sodico si fa cadere goccia a goccia dell'acido solforico concentrato; il gas che si

sviluppa è una miscela di ossido e di biossido di azoto:



Apparecchio per la preparazione del biossido di azoto

Lo si secca facendolo passare in un tubo contenente del nitrato di calcio anidro, poi in un secondo tubo contenente anidride fosforica e lo si invia in un matraccio raffreddato a -20° ; qui i due composti dell'azoto si uniscono generando anidride nitrosa:



che passa allo stato liquido.

38. Biossido di azoto. - Il biossido di azoto NO_2 si trasforma per raffreddamento sotto 0° nel suo dimero N_2O_4 detto « ipoazotide », liquido quasi incolore che sopra 0° si dissocia nel monomero, gas rosso bruno denso (vapori rutilanti); a 190° la dissociazione è completa. Il metodo più semplice per produrlo consiste nel decomporre con il calore il nitrato di piombo, il quale deve essere preventivamente polverizzato e disidratato per riscaldamento in una capsula sino a che cominciano a svilupparsi dei vapori rossobruni. Lo si introduce allora in una storta di vetro o di grès, il cui collo si chiude con un tappo attraversato da un tubo che penetra in un matraccio od in un tubo ad U tenuto immerso in una miscela di ghiaccio e sale. Si riscalda la storta portandola poco a poco al rosso:



Il biossido di azoto si condensa nel matraccio allo stato di ipoazotide, mentre l'ossigeno sfugge nell'atmosfera.

Il nitrato di piombo può venir sostituito da altri nitrati, ad es. da quello di rame, di mercurio, ecc.

39. Acido nitrico. - Quando lo si vuole preparare in quantità limitate nel solito pallone per lo sviluppo dei gas si introducono 300 gr di nitrato sodico (oppure 350 gr di nitrato potassico) e 350 gr di acido solforico concentrato; riscaldando dolcemente si sviluppano dapprima dei vapori rossobruni, poi distilla l'acido nitrico:



Lo si raccoglie in un palloncino immerso in un bagno di acqua corrente, cessando di riscaldare quando tornano a svilupparsi dei vapori rossobruni. Si ottengono così circa 180 gr di acido nitrico al 93%.

II A. L'« acido nitrico fumante » colorato in giallo od in rosso a seconda del tenore in ossidi di azoto presenti, si ottiene riscaldando fortemente una miscela di 170 gr di nitrato sodico e di 100 gr di acido solforico concentrato in modo da determinare la reazione:



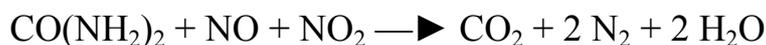
Alla temperatura alla quale essa avviene l'acido nitrico è in parte decomposto in ossidi di azoto che si sciolgono nell'acido che distilla. Aggiungendo al nitrato di sodio alcuni gr di amido non è necessario riscaldare a temperatura molto elevata.

B. Si ottiene anche aggiungendo all'acido nitrico concentrato un po' di aldeide formica (preferibilmente nel polimero triossimetilene):



Il biossido di azoto rimane sciolto nell'acido nitrico colorandolo in rosso.

III. L'acido nitrico del commercio contiene quasi sempre degli ossidi di azoto; per allontanarli lo si riscalda con urea in dose di circa 6 gr per 1.:



I gas ancora trattenuti si scacciano facendo passare una corrente d'aria o di anidride carbonica.

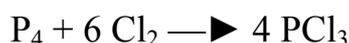
40. Fosforo. - La preparazione in piccolo del fosforo non è facilmente realizzabile. D'altra parte questo elemento nella sua forma allotropica di fosforo bianco (fosforo ordinario) va maneggiato con grandi cautele per il suo basso punto di accensione. Il procedimento applicabile è quello già usato

nell'industria e che adopera come materia prima la a farina di ossa proveniente dalla macinazione delle ossa sgelatinate. Tali ossa sono calcinate per bruciare completamente le sostanze organiche contenute, poi vengono ridotte in polvere fina che si tratta con egual peso di acido solforico al 60% onde trasformare il fosfato tricalcico in fosfato monocalcico. Il prodotto della reazione si riprende con acqua; per filtrazione si ha una soluzione di fosfato monocalcico che si concentra eliminando di tanto in tanto il solfato di calcio che si separa. Il liquido denso si impasta con circa 1/3 del suo peso di polvere di carbone di legna e la miscela essiccata si riscalda al calor bianco di una storta di terra refrattaria collegata ad un tubo terminante in un bagno di acqua fredda, ove il fosforo si condensa. Industrialmente si ottiene una quantità di fosforo giallo eguale presso a poco ai 10% della farina di ossa lavorata; procedendo in piccolo la resa è minore.

Essa è ancora più piccola se la farina di ossa è sostituita da quella del fosfato di calcio minerale o dal comune perfosfato adoperato come concime.

II. Una resa migliore in fosforo bianco si ottiene riscaldando fortemente, a preferenza in una corrente di idrogeno, una miscela di metafosfato di sodio (vedi n. 137), di limatura di alluminio e di sabbia; si produce una viva reazione e si libera il fosforo allo stato di vapore, il quale si condensa sotto acqua.

41. Tricloruro di fosforo. - Questo composto, assai impiegato nelle sintesi organiche, si prepara per sintesi diretta:



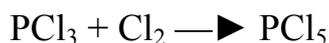
L'apparecchio adatto alla sua preparazione è formato da una storta tubolata e da un palloncino da distillare che si collegano come è stato indicato per il cloruro di zolfo (vedi 11. 19); però il palloncino si tiene immerso in un bagno di acqua fredda e la sua tubulatura laterale si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. Si introduce nella storta un po' di sabbia calcinata e su di essa 50 gr di fosforo rosso e prima di riscaldare si riempie l'apparecchio di anidride carbonica secca per evitare una accensione prematura. Si riscalda allora sin verso il punto di ebollizione del fosforo affinché il cloro si trovi poi sempre in presenza di un'atmosfera di fosforo in eccesso e non si formi il pentacloruro.

Ciò fatto si sostituisce la corrente di anidride carbonica con una di cloro ben secco; ben tosto il fosforo brucia con fiamma pallida ed il tricloruro si condensa nel palloncino. Quando tutto il fosforo ha reagito, si separa il palloncino dalla storta, si introducono nel palloncino alcuni pezzetti di fosforo giallo asciugati con carta da filtro per trasformare in tricloruro le piccole

quantità di pentacloruro che possono essersi formate e si rettifica il prodotto raccogliendo la frazione che bolle a 74°-76°.

Il tricloruro di fosforo è un liquido incolore d'odore sgradevole, fumante all'aria umida e bollente a 76°; l'acqua lo decompone con formazione di acido fosforoso e di acido cloridrico.

42. Pentacloruro di fosforo. La sua preparazione per azione diretta di un eccesso di cloro sul fosforo riesce alquanto pericolosa per la violenza della reazione; si preferisce ottenerlo facendo agire il cloro sul tricloruro:



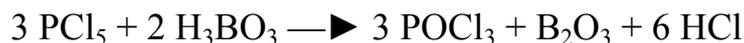
poiché questa reazione è più moderata. Si prende un pallone della capacità di circa un l. e lo si chiude con un tappo portante due fori: in uno passa un tubo di vetro di largo diametro svasato all'estremità ed unito alla sorgente di cloro gassoso secco, nell'altro un tubo piegato ad angolo retto che si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica destinata a fissare il cloro che non ha reagito. Dopo aver collocato il pallone in un bagno di acqua si introduce il tricloruro di fosforo e si fa passare la corrente di cloro secco sino a che il contenuto del pallone è totalmente solido. Si cessa allora di raffreddare e si scaccia l'eccesso di cloro facendo passare per qualche minuto dell'anidride carbonica secca.

Il pentacloruro di fosforo forma una massa cristallina leggermente giallognola, fumante all'aria libera, dall'odore irritante; sublima a 148° decomponendosi in cloro ed in tricloruro. L'acqua lo decompone con sviluppo di calore; se l'acqua è in eccesso si produce un sibilo e si generano acido cloridrico ed acido fosforico, mentre se è in difetto si forma ossicloruro di fosforo a lato di acido cloridrico.

43. Ossicloruro di fosforo. - È un liquido incolore, molto rifrangente, fumante all'aria, di odore sgradevole, il quale è assai adoperato nelle sintesi organiche. Si può ottenere trattando il pentacloruro di fosforo con la quantità teorica di acqua:



ma poiché l'acqua lo decompone in acido fosforico ed acido cloridrico per cui la resa è assai bassa, si preferisce riscaldare il pentacloruro di fosforo con anidride fosforica oppure far agire sul pentacloruro acido borico od acido ossalico. Descriveremo la preparazione con l'acido borico, che avviene secondo l'equazione:



L'acido borico si disidrata passando allo stato di anidride borica e si libera dell'acido cloridrico per cui la preparazione deve essere effettuata sotto una cappa di aspirazione od in modo che l'acido messo in libertà venga assorbito da acqua o da una soluzione di soda caustica. Si impiega una storta della capacità di 250 cm³ unita ad un refrigerante di Liebig disposto inclinatamente e terminante in un palloncino raccoglitore ben asciutto. Si introducono nella storta 12 gr, di acido borico cristallizzato e 150 gr di pentacloruro di fosforo e si riscalda dolcemente. Quando cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico si purifica il prodotto condensatosi nel palloncino assoggettandolo alla distillazione frazionata e raccogliendo da parte la frazione che distilla fra 105° e 110°. L'ossicloruro di fosforo bolle a 110°.

44. Ioduro di fosfonio. - Il metodo di Baeyer è comunemente applicato per la preparazione di questo composto avente la formula PH₄I e corrispondente nel suo comportamento chimico all'ioduro di ammonio. In un pallone da distillare si sciolgono 51 gr di fosforo ordinario asciutto nella quantità necessaria di solfuro di carbonio (circa 200 cm³) e nella soluzione si introducono poco a poco 85 gr di iodio polverizzato, tenendo immerso il pallone in acqua per assorbire il calore di reazione. Si allontana poi tutto il solfuro di carbonio per distillazione su bagnomaria e successivamente s'adatta al collo del pallone un imbuto a rubinetto da cui si fanno colare goccia a goccia 60 cm³ di acqua, mentre la tubulatura del pallone si unisce con un grosso tubo che penetra in un flacone di vetro asciutto attraverso ad un tappo biforato; nell'altro foro passa un tubo di sviluppo terminante in un vaso contenente dell'acqua fredda. Ogni goccia di acqua che cade dà origine ad una viva reazione dalla quale prende origine il ioduro di fosfonio oltre ad acido iodidrico. Si può ammettere che si formi dapprima il tetraioduro di fosforo P₂I₄ che l'acqua decompone in idrogeno-fosforato gassoso PH₃ o fosfina, acido iodidrico e acido fosforoso; l'acido iodidrico si unisce alla fosfina dando lo ioduro di fosfonio. Le equazioni che seguono rappresentano le tre fasi successive della formazione del sale fosfonico:

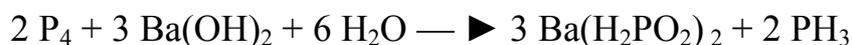


l'acido iodidrico in eccesso viene assorbito dall'acqua fredda mentre lo io-

duro di fosfonio si condensa nel flacone. Quando tutta l'acqua è stata versata si riscalda gradatamente il pallone (eventualmente anche il grosso tubo) onde sublimare lo ioduro di fosfonio non ancora raccolto nel flacone. Questo composto costituisce una sostanza cristallina, sublimabile a circa 80°, deliquescente all'aria, decomposta dall'acqua con sviluppo di fosfina.

45. Solfuro di fosforo. - Sono noti parecchi solfuri di fosforo, ma il più importante è il così detto sesqui-solfuro P_4S_3 usato nella fabbricazione dei fiammiferi in sostituzione del fosforo ordinario. Per ottenerlo si mescolano gr 38,8 di fosforo rosso con 26,2 gr di fiori di zolfo e si riscalda la miscela lentamente in una corrente di anidride carbonica per evitare l'ossidazione del fosforo. A reazione terminata si esaurisce il prodotto raffreddato con solfuro di carbonio o con una miscela di benzene e di etere di petrolio; la soluzione fornisce per evaporazione il sesquisolfuro in cristalli prismatici gialli, che si accendono a 100° circa.

46. Acido ipofosforoso. - L'acido ipofosforoso H_3PO_2 si prepara decomponendo con acido solforico l'ipofosfito di bario ottenuto facendo bollire il fosforo bianco con una soluzione di idrossido di bario (acqua di barite):

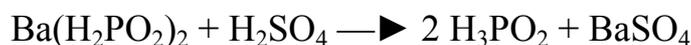


Si forma come prodotto secondario dell'idrogeno fosforato gassoso PH_3 accompagnato da piccole quantità di idrogeno fosforato liquido, il quale si accende spontaneamente all'aria comunicando l'infiammazione all'altro idruro di fosforo. Ogni bolla di gas appena arriva a contatto dell'aria brucia con piccola fiamma producendo dei densi fumi bianchi, che se l'atmosfera è tranquilla, si dispongono ad anelli ruotanti allargantisi man mano che salgono (¹). Si pongono ad es. 300 cm³ di acqua di barite satura a caldo in un palloncino della capacità di 500-600 cm³ e con l'aiuto di una pinza si introducono 10 gr di fosforo bianco tagliati in piccoli pezzi (si tagliano con il coltello tenendoli nell'acqua onde evitarne l'accensione). Riscaldando poco a poco si inizia ad un certo momento la reazione e si sviluppano le prime bolle di gas, le quali si infiammano con una piccola esplosione. Si chiude allora il palloncino con un tappo di sughero attraversato da un tubo di vetro la cui estremità pesca in un bagno di acqua; le bolle gassose si accendono

¹ Lo sviluppo degli idruri di fosforo e quindi la produzione dei tipici anelli bianchi si ha anche quando si fa agire dell'acqua sopra del fosforo di calcio (vedi n. 177).

senza pericolo quando escono da questo bagno. La reazione è terminata quando cessa lo sviluppo del gas. Si fa allora gorgogliare nel liquido una corrente di anidride carbonica per trasformare l'eccesso di idrossido di bario in carbonato insolubile, continuando a riscaldare allo scopo di evitare la formazione di bicarbonato di bario solubile. Si filtra in seguito il precipitato e si evapora il filtrato in una capsula di porcellana posta su di un bagnomaria, spingendo la concentrazione sino a che si forma sul liquido una pellicola solida. Per raffreddamento l'ipofosfito cristallizza. Lo si raccoglie per filtrazione, lo si lava con un po' di acqua fredda e lo si fa seccare in stufa. Si ottengono da 6 a 7 gr del prodotto secco.

Per ottenere l'acido libero si pesa l'ipofosfito di bario, lo si scioglie in acqua tiepida e lo si decompone addizionandolo di acido solforico preso nella quantità corrispondente, che si deduce dalla equazione seguente:



Dopo separazione del solfato di bario insolubile, si fa evaporare il filtrato su bagno di sabbia spingendo l'evaporazione sino ad avere un liquido sciropposo che bolle a 130°. Si filtra se è necessario e si versa il filtrato in un flaconcino, che si tiene immerso per qualche tempo in una miscela frigorifera. L'acido ipofosforoso assume allora lo stato solido presentandosi come una massa bianca cristallina fondente a 17°,4.

47. Acido fosforoso. - I. Si prepara questo acido decomponendo il tricloruro di fosforo con acqua in eccesso e fredda:



Si prende un pallone od un matraccio da 250 cm³ e lo si chiude con un tappo portante un imbuto a rubinetto che termina sino al fondo ed un tubo di sviluppo dei gas che si unisce ad una boccia di lavaggio contenente acqua od una soluzione di potassa caustica per fissare l'acido cloridrico che si svolge. Si mettono nel pallone 50 cm³ di acqua e dall'imbuto si lasciano cadere goccia a goccia 10 cm³ di tricloruro di fosforo, agitando. Quando tutto questo derivato clorurato è stato versato, si travasa il liquido in una capsula di porcellana e lo si concentra prima su bagnomaria poi a fuoco diretto, in modo però da non raggiungere la temperatura di 180°. Si ha così una soluzione sciropposa che per raffreddamento cristallizza; la formazione dei cristalli avviene più facilmente se vi si introducono alcuni cristallini di acido fosforoso ottenuto in precedenza.

III. La decomposizione del tricloruro di fosforo si compie con maggior

regolarità facendo intervenire l'acqua liberata dall'acido ossalico sotto l'azione del calore:

IV.



In un pallone munito di un refrigerante ascendente e posto sopra un bagno di sabbia si pongono 50 gr di tricloruro di fosforo e 60 gr di acido ossalico cristallizzato ridotto in polvere; si riscalda molto dolcemente sino a che cessa la formazione di schiuma e si ottiene un liquido limpido. Si versa questo in una capsula di porcellana che si colloca in un essiccatore tenuto in luogo fresco. Dopo qualche tempo l'acido fosforoso si rapprende in una massa cristallina incolore che si trasporta in un flacone da tenersi chiuso per evitare l'ossidazione in acido fosforico.

48. Anidride fosforica. - Si ottiene questo composto bruciando il fosforo in un eccesso d'aria secca. Per piccoli quantitativi si procede nel modo seguente: su un piatto di maiolica si collocano un piattino contenente del cloruro di calcio fuso ed una capsulina di porcellana e si sovrappone una



Fig. 6 Apparecchio per la preparazione dell'anidride fosforica.

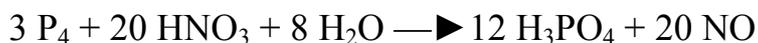
campana di vetro della capacità di 3-5 l. Dopo alcune ore l'aria racchiusa ha ceduto la sua umidità al cloruro di calcio e allora, procedendo molto rapidamente, si toglie il piattino del cloruro di calcio e si lasciano cadere 2-3 gr di fosforo bianco asciutto nella capsulina; si accendono toccandoli con un ferro rovente e si rimette subito a posto la campana. L'anidride fosforica che forma sul principio un fumo bianco abbondante si depone poi sul piatto di maiolica allo stato di polvere bianca, fioccosa, leggera.

Volendola ottenere in maggior quantità si fa avvenire la combustione del fosforo, impiegato poco per volta, in una corrente di ossigeno o di aria secca, raccogliendo l'anidride fosforica in un recipiente collettore.

Va tenuta in recipienti ermeticamente chiusi essendo assai igroscopica.

49. Acido fosforico. - L'acido fosforico ordinario H_3PO_4 od ortofosforico può venir ottenuto nei laboratori chimici con diversi metodi:

I. Quello classico che permette di averlo allo stato di purezza elevata è basato sopra l'ossidazione del fosforo con acido nitrico:



Si impiega una storta di vetro posta sopra un bagno di sabbia ed il cui collo penetra in quello di un matraccio raffreddato per immersione in un bagno di acqua corrente. Si introducono nella storta 50 gr di fosforo rosso (quello bianco reagisce violentemente) e 600 cm³ di acido nitrico avente la densità 1,20 (se è più diluito rende assai lenta la reazione, mentre se è più concentrato l'ossidazione è talora così energica da riuscire pericolosa. Si riscalda dolcemente abbassando la fiamma in modo che la reazione proceda regolarmente. Poiché una parte dell'acido nitrico distilla condensandosi nel matraccio, lo si rinversa nella storta con l'aiuto di un imbuto di vetro e si ripete più volte il travaso. Quando l'ossidazione del fosforo è terminata si distillano circa i 2/3 del contenuto, poi si travasa il residuo, che contiene acido fosforico assieme ad una piccola quantità di acido nitrico, in una capsula preferibilmente di platino (la porcellana, come il vetro, viene intaccata dall'acido fosforico concentrato) e si riscalda sino a concentrazione sciropposa avendo cura di non portarlo sopra i 180°-185°, altrimenti prende origine dell'acido pirofosforico.

Per ottenere l'acido fosforico cristallizzato è necessario aggiungere dopo raffreddamento qualche cristallino dello stesso acido; tosto cessa la soprassaturazione e si ottengono dei prismi incolori, deliquescenti, fondenti a 41°,7.

La preparazione invece di venir effettuata nella storta, il che richiede come abbiamo visto ripetuti travasi dell'acido nitrico distillato nel pallone, si può condurre in un pallone unito ad un refrigerante a ricaduta, disposto cioè in modo da far scendere nel pallone l'acido nitrico man mano che distilla. La giuntura con il refrigerante non può però essere fatta con un tappo di sughero che è presto intaccato. Se non si dispone di un pallone a collo smerigliato nel quale si adatta esattamente l'estremità del refrigerante pure smerigliata, si luta questa nel collo del pallone con un mastice formato da amianto in polvere impastato con silicato sodico.

II. Acido fosforico di buona purezza si ottiene decomponendo con acido cloridrico il fosfato ammonico del commercio (fosfato diammonico, vedi n. 160). Ad es. 125 gr di questo sale si sciolgono nella minor quantità possibile di acqua bollente, si aggiungono alcune gocce di soluzione al 1% di arancio di metile e poi si introduce tanto acido cloridrico concentrato sino a che il liquido assume colorazione rossa. Raggiunto questo punto si lascia raffreddare per alcune ore, poi si tolgono i cristalli di fosfato monoam-

nico che per la loro minor solubilità rispetto al cloruro ammonico si sono separati per primi e dopo di averli asciugati si sciolgono nell'egual peso di acido cloridrico concentrato. Si forma in tal modo dell'acido fosforico e del cloruro di ammonio. Lasciando raffreddare la maggior parte del sale ammonico cristallizza; lo si separa ed il filtrato si evapora in una capsula di porcellana per allontanare l'acido cloridrico libero presente, poi si addiziona di un po' di acido nitrico concentrato il quale decompone il cloruro ammonico in cloro ed in azoto gassosi. Quando un campione del liquido non dà più le reazioni dell'acido nitrico (anello bruno con acido solforico e solfato ferroso) e dell'acido cloridrico (precipitato bianco con il nitrato di argento in presenza di acido nitrico), si versa il liquido in capsula di platino e lo si concentra nel modo detto al n. I.

III. Quando non occorre che l'acido fosforico sia molto puro si ricorre al procedimento industriale decomponendo a 60°-70° con la quantità calcolata di acido solforico a circa il 40% il fosfato tricalcico del commercio (vedi n. 181) oppure la farina di ossa o la fosforite macinata; dopo circa un'ora di rimescolamento si filtra e si concentra il filtrato separando le nuove quantità di solfato di calcio che si depositano. Aggiungendo un po' di fosfato di bario precipitato si allontana allo stato di solfato di bario l'acido solforico che può trovarsi allo stato libero. Dopo una nuova filtrazione si continua a concentrare.

50. Acido metafosforico. - Allo stato puro l'acido metafosforico HPO_3 (anidride interna dell'acido fosforico) costituisce un liquido molto vischioso, ma bastano tracce di soda o di calce perché si presenti in masse d'aspetto vetroso, trasparente; va conservato in recipienti chiusi essendo molto deliquescente. In soluzione acquosa si trasforma, poco a poco alla temperatura ordinaria, rapidamente alla ebollizione, in acido fosforico ordinario. Può essere ottenuto riscaldando l'acido ortofosforico sopra i 300° sino a che cessa l'eliminazione di acqua:



oppure calcinando fortemente il fosfato biammonico in modo da produrne la decomposizione nel senso indicato dalla equazione che segue:



Più comodamente si prepara partendo dal metafosfato di sodio (vedi n. 137) che si trasforma per addizione di acetato di piombo nel corrispondente sale di piombo, la cui sospensione in acqua si decompone successivamente

con idrogeno solforato; dopo filtrazione del precipitato di solfuro di piombo si evapora per eliminare l'eccesso di acido solfidrico e concentrare la soluzione di acido metafosforico.

51. Acido pirofosforico. - Corrisponde alla formula $H_4P_2O_7$ e viene chiamato anche acido difosforico (anidride esterna dell'acido ortofosforico). Alla temperatura ordinaria si trova generalmente allo stato di sopraffusione come liquido vischioso che cristallizza con difficoltà anche in presenza di cristallini funzionanti da germi; in soluzione acquosa si trasforma molto lentamente nell'acido ortofosforico. Si ottiene da questo riscaldandolo a 210° - 215° e non oltre sino a che un po' del prodotto diluito con acqua dà con nitrato di argento un precipitato non più giallo, ma bianco, oppure partendo dal pirofosfato di sodio che si trasforma nel sale di piombo corrispondente, da cui si mette in libertà l'acido pirofosforico procedendo come è indicato al n.º precedente.

52 Idrogeno arsenicale. - L'idrogeno arsenicale AsH_3 chiamato anche arsina, è un gas incolore, di odore agliaceo, assai velenoso; nella sua preparazione è indispensabile operare con grande prudenza. Si può ottenerlo decomponendo l'arseniuro di calcio con acqua, oppure mescolato con idrogeno per azione di acido cloridrico o solforico diluito e zinco, alluminio, ecc. sopra un qualunque composto arsenicale, fatta eccezione per i solfuri. Come è noto dalla Chimica Generale si decompone nei suoi elementi sotto l'azione del calore; sui corpi freddi vicini i vapori di arsenico si condensano in un deposito brillante (specchio di arsenico).

53. Tricloruro di arsenico. - Liquido incolore, fumante all'aria, bollente a 130° ma già volatile alla temperatura ordinaria; è molto velenoso. Si prepara riscaldando con le dovute precauzioni una miscela di anidride arseniosa, di cloruro sodico e di acido solforico concentrato, quest'ultimo in leggero eccesso:



e raccogliendo il tricloruro che distilla in un recipiente raffreddato.

54. Trisolfuro di arsenico. - Costituisce il minerale orpimento e si ottiene come precipitato amorfo di color giallo oro trattando con idrogeno solforato una soluzione di acido arsenioso:



preparata ad es. trattando un arsenito alcalino con acido cloridrico diluito od una soluzione di cloruro di arsenico. Ad es. si sciolgono a caldo 100 gr di anidride arseniosa in 300 gr di acido cloridrico concentrato mescolato con 300 cm³ di acqua e nella soluzione si fa passare una corrente di idrogeno solforato (vedi n. 18) sino a precipitazione completa. Si lascia in riposo per 24 ore, poi si filtra, si lava con acqua e si asciuga a temperatura moderata.

55. Tetrasolfuro di arsenico. - Ha la formula As₄S₄ che alcuni semplificano anche in As₂S₂ (bisolfuro di arsenico) e forma il minerale realgar o arsenico rosso; si presenta in cristallini prismatici di color rosso rubino. Viene preparato riscaldando in un crogiolo chiuso una miscela di 75 p. di arsenico metallico e 32 p. di zolfo.

56. Acido arsenico. - I. L'acido ortoarsenico H₃AsO₄ od arsenico ordinario si prepara ossidando l'anidride arseniosa con acido nitrico:



Si introducono 30 gr di anidride arseniosa commerciale in polvere in un matraccio da 500 cm³ collocato sotto una cappa a forte tiraggio e si aggiungono poco a poco 150 cm³ di acido nitrico della densità di 1,35 circa. La reazione si inizia tosto ed è accompagnata dalla produzione di abbondanti vapori nitrosi. Quando rallenta si riscalda dolcemente ed allorché cessa lo sviluppo del biossido di azoto si travasa il liquido in una capsula di porcellana e si evapora su bagno di sabbia sino a consistenza sciropposa. Per raffreddamento l'acido arsenico si depone in cristalli prismatici incolori contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione, la quale si elimina per riscaldamento a 100°-110°; una temperatura più elevata determina la formazione parziale di acido piroarsenico e di acido metarsenico.

II. L'ossidazione dell'anidride arseniosa avviene meglio se si impiega acqua regia; si prendono ad es.:

anidride arseniosa	14 gr
acido cloridrico d. 1,20	11
acido nitrico d. 1,25	112

L'operazione si conduce in un pallone unito ad un refrigerante ascendente con l'aiuto non di un tappo di sughero, che verrebbe ben presto distrutto,

bensi con gesso cotto od un mastice di amianto e silicato sodico.

57. Antimonio. - I. Qualora si voglia preparare una piccola quantità di antimonio metallico si riscalda una miscela di solfuro di antimonio con ferro:



Si parte dal trisolfuro di antimonio naturale o stibina oppure da quello ottenuto artificialmente (vedi n. 62) che è puro. Ad es. si mescolano 160 gr di trisolfuro di antimonio polverizzato con 80 gr di limatura di ferro e 60 gr di carbonato sodico secco, il quale forma con il solfuro ferroso una scoria più leggera dell'antimonio fuso, per cui ne rallenta l'ossidazione. La miscela è introdotta in un crogiolo che si chiude con il coperchio e si riscalda al rosso. Dopo raffreddamento si esporta la scoria e si toglie il globulo di antimonio.

II. Si può anche riscaldare nel crogiolo una miscela intima di:

ossido di antimonio	100 gr
carbone di legna in polvere	15
carbonato sodico secco	8

Il carbone di legna può venir sostituito da zucchero oppure da amido.

58. Tricloruro di antimonio. - I. Lo si ottiene sciogliendo a caldo il trisolfuro di antimonio in acido cloridrico concentrato:



Sotto una cappa di aspirazione si riscaldano in una capsula di porcellana 100 gr di trisolfuro di antimonio naturale (stibina) polverizzandolo o meglio del prodotto ottenuto per via chimica (vedi n. 62) con circa 500 cm³ di acido cloridrico concentrato; quando cessa lo sviluppo dell'idrogeno solforato, si filtra su lana di vetro o su amianto e si evapora il filtrato sino a consistenza sciropposa. Si introduce il prodotto in una storta il cui collo penetra, senza l'aiuto di un tappo, in un palloncino mantenuto freddo per immersione in acqua. Per riscaldamento su bagno di sabbia distilla dapprima dell'acido cloridrico, poi una soluzione di cloruro di antimonio ed infine un liquido oleoso che subito si solidifica per raffreddamento; non appena questo gocciola dalla storta si toglie il palloncino e lo si sostituisce con una boccetta di vetro asciutta, ove il tricloruro di antimonio cristallizza. Talora nel

collo della storta si rapprende una certa quantità di tricoloruro; poiché esso fonde a 72° lo si fa passare allo stato liquido riscaldando dolcemente il collo con una piccola fiamma.

II. Quando si parte dalla stibina si ottiene un prodotto di buona purezza procedendo come segue: 100 gr del minerale polverizzato si riscaldano con circa 500 cm³ di acido cloridrico concentrato in una capsula di porcellana posta sopra un bagno di sabbia, aggiungendo di tanto in tanto a piccole porzioni 4-6 gr di clorato potassico avendo cura che il liquido non trabocchi. Quando tutto il solfuro di ammonio è disciolto si filtra su amianto raccogliendo il liquido in circa 2 l. di acqua; si determina la formazione di un precipitato bianco costituito da diversi ossicloruri. Si raccoglie tale precipitato sopra un filtro, lo si lava con acqua fredda, poi lo si trasporta in un pallone e lo si scioglie in circa 150 cm³ di acido cloridrico concentrato riscaldando dolcemente. La soluzione del tricoloruro di antimonio viene successivamente concentrata e distillata come è stato indicato sopra.

Il prodotto puro deve presentarsi in cristalli incolori, trasparenti, assai deliquescenti (va conservato in flaconi con tappo di sughero paraffinato); deposto sulla carta dà origine ad una macchia simile a quella lasciata dai grassi e per questa proprietà porta in commercio ancora l'antica denominazione di « burro di antimonio ».

59. Ossicloruro di antimonio. - L'acqua decompone il tricoloruro di antimonio formando parecchi ossicloruri, tra cui quello avente la formula SbO.Cl che è chiamato cloruro di antimonile:

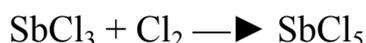


La miscela di questi composti costituisce l'antica « polvere di Algarotti » adoperata una volta come emetico. Si ottiene di solito trattando 10 gr di tricoloruro di antimonio con 50 cm³ di acqua fredda; il precipitato è raccolto su un filtro ed asciugato rapidamente.

60. Pentacloruro di antimonio. - I. Adoperato come agente clorurante nelle sintesi organiche, il pentacloruro di antimonio si ottiene come liquido incoloro o lievemente giallognolo, fumante all'aria ed assai igroscopico, facendo passare una corrente di cloro secco sopra antimonio ridotto in polvere. L'apparecchio necessario per questa sintesi può essere costituito da un pallone da distillare asciutto chiuso da un tappo attraversato dal tubo aduttore del cloro che penetra sino oltre il collo; il tubo laterale del pallone si conduce, assicurandolo con un tappo, nel collo di un altro palloncino da distillare tenuto inclinato ed il cui tubo laterale si unisce ad una colonna di

Fresenius riempita di calce spenta asciutta destinata a fissare l'eccesso di cloro. Nel primo pallone si introducono 30 gr di antimonio ridotto in polvere fina e si fa arrivare la corrente di cloro. La reazione si inizia tosto e determina la formazione del pentacloruro di antimonio accompagnata da notevole sviluppo di calore. Si agita di tanto in tanto regolando l'arrivo del cloro in modo che la reazione non sia troppo violenta. Quando l'antimonio metallico è tutto trasformato, si arresta il passaggio del cloro e si distilla nel vuoto (a 50 mm. di pressione) altrimenti il pentacloruro si dissocia in triclорuro e cloro. Se non si dispone di una pompa per fare il vuoto si può rallentare alquanto la decomposizione distillando in corrente di cloro secco. Il liquido si conserva in recipienti chiusi con tappo di sughero paraffinato, poiché quello di vetro finisce per aderire tenacemente.

II. Si può ancora prepararlo in un apparecchio analogo a quello descritto precedentemente facendo reagire cloro secco sopra il triclорuro di antimonio:



La reazione avviene alla temperatura ordinaria.

61. Fluoruro di antimonio. - I. Il trifluoruro di antimonio SbF_3 adoperato in tintoria come mordente si ottiene sciogliendo a caldo l'ossido di antimonio in acido fluoridrico, evaporando poi dolcemente sino a che per raffreddamento il liquido si rapprende in una massa cristallina, deliquescente.

II. Si preferisce usarlo allo stato di fluoruro doppio di antimonio ed ammonio che non è deliquescente. Questo sale doppio si prepara sciogliendo a caldo 110 gr di ossido di antimonio in 100 gr di acido fluoridrico al 50% ed aggiungendo alla soluzione 13 gr di fosfato biammonico; per raffreddamento si hanno dei cristalli incolori mentre nelle acque madri rimane l'acido fosforico.

62. Trisolfuro di antimonio. - I. Allo stato amorfo come polvere rosso-aranciata si prepara trattando a caldo, a 80° - 90° , con idrogeno solforato la soluzione acida di un composto dell'antimonio, ad es. una soluzione di triclорuro di antimonio in acido cloridrico diluito oppure in una soluzione concentrata di acido tartarico:



Il precipitato è raccolto, lavato con acqua e fatto asciugare a bassa temperatura. Portato per qualche tempo a 200° assume lo stato cristallino e di-

venta nero.

II. Si ottiene una idrosola di trisolfuro di antimonio facendo passare la corrente di idrogeno solforato in una soluzione di 0,2 gr di tartaro emetico in 100 cm³ di acqua; risulta una soluzione colorata in giallo rossastro intenso che si purifica, per dialisi. È necessario evitare un gorgogliamento prolungato del gas solfidrico, poiché potrebbe occasionare la flocculazione del solfuro disperso.

III. Allo stato cristallino, in prismi aghiformi grigio bluastri, aventi lucentezza metallica e facilmente fusibili (fondono alla fiamma di una candela), si ottiene fondendo in un crogiolo chiuso col coperchio una miscela intima di:

antimonio in polvere	125 gr
fiori di zolfo	50

Quando la massa è fusa si eleva ancora la temperatura per volatizzare l'eccesso di zolfo, poi si lascia raffreddare tenendo chiuso il crogiolo, si stacca il contenuto e lo si polverizza nel mortaio.

63. Kermes minerale. Con questo nome viene indicato un prodotto, già adoperato in medicina, costituito da trisolfuro di antimonio associato a piroantimoniati alcalini e ad altri composti ossigenati dell'antimonio; la sua composizione dipende dal modo di preparazione che può farsi per via umida o per via secca.

I. Il prodotto per via umida si ottiene facendo bollire per due ore 3 p. di trisolfuro di antimonio con 54 p. di carbonato sodico cristallizzato e 640 p. di acqua, agitando di tanto in tanto con una spatola di legno e sostituendo l'acqua che evapora; si filtra poi a caldo convogliando il filtrato in un vaso riscaldato per immersione in acqua calda. Lasciando raffreddare lentamente si depone una polvere leggera, di color rosso cupo vellutato, che dopo riposo per 24 ore, si raccoglie su di un filtro, si lava con acqua e si fa seccare in stufa a 30°-40°. Le acque madri possono servire per una nuova preparazione. Il prodotto va conservato al riparo dall'aria e dalla luce.

II. Il procedimento per via secca conduce ad un prodotto di color rosso sporco e meno puro del precedente; secondo le indicazioni date da Berzelius si fa fondere in un crogiolo una miscela formata da 30 p. di trisolfuro di antimonio e 80 p. di carbonato potassico, rimescolando con un bastoncino di ferro; la massa fusa si cola sopra una lastra di ferro e dopo raffreddamento si riduce nel mortaio in polvere fina. Questa si spappola in 1500 cm³ di acqua e si fa bollire per circa un'ora sostituendo l'acqua che evapora. Si filtra poi a caldo; il liquido limpido fornisce il kermes minerale per raffreddamento.

64. Ossido di antimonio. - Il sesquiossido di antimonio Sb_2O_3 che si considera anche come anidride antimoniosa, si ottiene a seconda del modo di preparazione allo stato di cristalli aghiformi lucenti (fiori di antimonio) o di piccoli cristalli oppure allo stato di polvere bianca amorfa.

I. La prima forma si produce quando l'antimonio viene bruciato in una corrente di aria. Si pongono ad es. 10 gr di antimonio in una capsula di porcellana e la si ricopre con una capsula rovesciata di egual diametro nel cui centro è stato praticato un forellino mentre nel bordo sono stati fatti dei piccoli tagli allo scopo di permettere la penetrazione dell'aria. Si riscalda in modo da portare l'antimonio sopra il suo punto di fusione (630°), per cui esso si combina con l'ossigeno formando il sesquiossido, il quale sublima nella capsula superiore sotto la forma di cristalli prismatici od ottaedrici; questi ultimi sono tanto meno abbondanti quanto più facile è stata la penetrazione dell'aria nelle capsule.

II. Facendo agire a caldo sul tricloruro di antimonio (vedi n. 58) una soluzione di carbonato sodico precipita l'idrossido di antimonile SbO.OH o acido metaantimonioso:



che riscaldato moderatamente fornisce il sesquiossido da cui deriva. Si deve evitare un sovrariscaldamento altrimenti prende origine il tetraossido Sb_2O_4 , il quale si considera come un antimoniato di antimonio.

III. Mentre l'acido nitrico concentrato attacca l'antimonio trasformandolo in acido antimonico, quello diluito dà origine all'ossido:



Si fanno ad es. bollire 10 gr di antimonio in fina limatura con 40 gr di acido nitrico della densità 1,2 e circa 80 cm^3 di acqua; quando il residuo è omogeneamente bianco lo si raccoglie e lo si lava con acqua bollente sino ad eliminazione totale dell'acido nitrico. Si procede poscia al suo essiccamento.

65. Acido antimonico. L'acido ortoantimonico H_3SbO_4 si può preparare decomponendo con acqua il pentacloruro di antimonio, ma è più conveniente produrlo per ossidazione dell'antimonio con acido nitrico concentrato o meglio con una miscela di acido nitrico e di acido cloridrico. A tale scopo si trattano in un pallone 20 gr di antimonio polverizzato con 60 gr di acido nitrico concentrato e 20 gr di acido cloridrico pure concentrato; si

sviluppano dei copiosi fumi rossi di biossido di azoto per cui l'operazione va effettuata sotto una cappa e si depone una polvere gialla. Quando la reazione tende a rallentare si riscalda dolcemente sino a che tutto l'antimonio è stato trasformato. Si aggiungono allora 250-300 cm³ di acqua, si raccoglie il precipitato e dopo lavaggio con acqua lo si asciuga all'aria.

Come è noto per riscaldamento a 100° l'acido antimonico si trasforma in acido piroantimonico (anidride esterna), mentre a 175° passa allo stato di acido metaantimonico (anidride interna).

66. Boro. - La modificazione allotropica amorfa, assai più facile a preparare di quella cristallina, costituisce una polvere bruna che brucia con viva fiamma a 700° ed è dotata di proprietà catalitiche. Lo si ottiene riducendo l'anidride borica (vedi n. 68) con sodio, magnesio o con alluminio, ma in conseguenza della grande affinità che il boro manifesta verso molti elementi, in particolare l'azoto, il prodotto è impuro.

Si mescolano con la maggior uniformità 70 gr di limatura di magnesio con 200 gr di anidride borica polverizzata; la miscela si introduce in un crogiolo di terra refrattaria che si riscalda al rosso in una muffola. Avviene una reazione assai viva accompagnata da forte sviluppo di calore:



A riduzione terminata si lascia raffreddare, si esporta la massa solidificata, la quale è esternamente nera e ricca di boruro di magnesio e di boruro di azoto, mentre nell'interno è colorata in bruno. Si raccoglie con cura questa parte interna, la si polverizza nel mortaio e la si fa bollire per qualche tempo con acido cloridrico molto diluito per allontanare l'anidride borica ed il boruro di magnesio; il trattamento con acido cloridrico deve essere ripetuto più volte. Si lava in seguito con acqua, poi con una soluzione bollente di potassa caustica al 10% ed infine nuovamente con acqua. Il prodotto finale contiene dal 90 al 95% di boro.

67. Fluoruro di boro. - Il fluoruro di boro BF₃ che trova impiego nelle sintesi organiche, è un gas incolore, d'odore piccante, che fuma all'aria essendo decomposto dall'umidità in acido borico, acido fluoridrico ed acido fluoborico. Lo si ottiene trattando l'anidride borica con acido fluoridrico:



che può essere impiegato allo stato nascente. A tale effetto si riscalda a 150°-160° in un bagno di olio minerale entro una storta di piombo una mi-

scela di 1 p. di anidride borica polverizzata e 2 p. di fluoruro di calcio con 12 p. di acido solforico concentrato. Il gas si raccoglie sul mercurio.

68. Anidride borica. - Indicata anche con il nome di « acido borico vetroso o fuso », l'anidride borica B_2O_3 costituisce una sostanza vetrosa bianca che riscaldata verso i 600° assume lo stato plastico e può essere foggata a piacere ed anche tirata in fili molto sottili; colata in olio freddo si raprende in gocce terminanti con corta coda che hanno il medesimo comportamento delle « lagrime bataviche » ottenute con il vetro ordinario, vale a dire non si rompono se si battono con il martello sulla parte sferica, mentre si riducono immediatamente in polvere quando con le mani si spezza l'estremità della coda. La preparazione dell'anidride borica è assai semplice poiché basta riscaldare al rosso l'acido borico:



il quale rigonfia, schiumeggia e finisce per fondere in un liquido denso che è appunto costituito dall'anidride borica. Questa va conservata al riparo dell'aria poiché a contatto di questa diventa bianca, opaca e fissando l'umidità passa allo stato di acido borico.

69. Acido borico. - L'acido borico ordinario H_3BO_3 od acido ortoborico si trova con facilità in commercio. Volendolo preparare in piccola quantità si decompone con acido cloridrico, solforico o nitrico una soluzione acquosa di borace (vedi n. 143):



Si preferisce far uso di acido nitrico perché il nitrato di sodio che si forma nella reazione è più solubile in acqua del cloruro e del solfato e si allontana quindi con maggior facilità dall'acido borico precipitato. Si sciolgono ad es. 100 gr di borace in 300 cm^3 di acqua bollente ed alla soluzione, resa limpida per filtrazione se occorre, si aggiunge un leggero eccesso, circa 11 cm^3 , di acido nitrico della densità 1,18. Per raffreddamento l'acido borico cristallizza; lo si raccoglie, lo si lava con poca acqua fredda e lo si fa ricristallizzare dall'acqua bollente. Lo si fa asciugare all'aria o ad una temperatura non superiore a $60^\circ-70^\circ$.

Come è noto l'acido borico a 170° perde una molecola di acqua e si trasforma in acido metaborico HBO_2 , mentre a 150° dà acido tetraborico $H_2B_4O_7$.

70. Acido fluoborico. - Questo acido della formula HBF_4 si prepara allo stato di soluzione acquosa sciogliendo, a piccole porzioni per volta, dell'acido borico in acido fluoridrico:



La soluzione si concentra sino a che cominciano a svilupparsi dei fumi bianchi ed il liquido appare sciropposo; lo si lascia allora raffreddare in un essiccatore ad acido solforico.

71. Carbone animale. - La preparazione in piccolo del carbone animale non è molto conveniente, tuttavia indichiamo il modo di realizzarla. In una storta di materiale ceramico o di ferro della capacità di circa 500 cm^3 si introducono delle ossa sgrassate e ridotte in piccoli pezzi, poi si adatta al collo mediante un tappo un tubo di vetro piuttosto largo, della lunghezza di 50 cm, la cui estremità libera si fa penetrare in una bottiglia di Woulf a due colli. L'altra apertura di questa bottiglia si chiude con un tappo attraversato da un semplice tubo diritto aperto alle estremità. Si colloca la storta sopra un fornello e la bottiglia di Woulf in un bagno di acqua. Sotto l'azione del calore le sostanze organiche delle ossa si decompongono: prendono origine dei prodotti volatili, i quali si condensano in parte nella bottiglia formando un liquido oleoso, nerastro (olio animale di Dippel), mentre il rimanente, d'odore assai ingrato, sfugge per il tubo aperto; lo si accende all'orificio del tubo per evitare la diffusione dell'odore. Quando cessa lo sviluppo dei gas si lascia raffreddare la storta senza aprirla onde evitare che l'aria arrivando sul residuo carbonioso ancora rovente ne determini la combustione. Quando il tutto è freddo, si toglie il residuo nero costituito dal carbone animale mescolato con le sostanze minerali delle ossa (fosfato tricalcico, carbonato e fluoruro di calcio, ecc.).

Per ottenere il « carbone animale lavato », cioè privato delle sostanze minerali, lo si lascia per 12-24 ore a contatto con circa 5 volte il suo peso di acido cloridrico diluito (1 p. di acido concentrato e 5 p. di acqua), poi lo si lava ripetutamente in acqua calda ed infine si essicca a temperatura inferiore ai 100° .

72. Carboni vegetali. - Esistono molte varietà di carboni vegetali, ma ci limitiamo a considerare le seguenti:

I. Si introducono in un crogiolo di argilla dei frammenti di legno dolce non resinoso, principalmente di pioppo, di salice o di tiglio, oppure di canapoli, di ramoscelli di fusaggine, di tralci di viti, ecc. od ancora dei ca-

scami di origine vegetale quali tutoli di granoturco, gusci di noci, di mandorle, di nocciole, di noci di cocco, ecc., si riempiono i vuoti con della polvere di carbone proveniente da una preparazione antecedente, si chiude poi bene il crogiolo con il suo coperchio e si riscalda al rosso per circa un'ora. Dopo raffreddamento si apre il crogiolo, si tolgono i pezzi di carbone che si macinano conservando la polvere in un barattolo chiuso. Il carbone prende un colore nero migliore e diventa più duro se si sottopone ad una nuova calcinazione.

II. A. Il « carbone di zucchero » si prepara riscaldando lentamente dello zucchero; esso rigonfia, sviluppa acqua e gas combustibile e lascia come residuo un carbone leggero, quasi privo di sostanze minerali, che per calcinazione in crogiolo chiuso assume un color nero profondo e diventa molto duro.

B. Si può ottenerlo anche trattando lo zucchero con acido solforico concentrato; il residuo carbonioso risultante si lava con acqua bollente, poi con una soluzione diluita di soda, indi nuovamente con acqua calda sino a reazione neutra e se occorre si sottopone ad una calcinazione.

III. Un « carbone attivato » dotato di buon potere decolorante ed adsorbente si prepara nel modo che segue: si inumidisce leggermente della segatura di legno dolce con una soluzione di cloruro di zinco al 50%, poi la si fa asciugare in stufa ed in seguito si introduce in un crogiolo che dopo esser chiuso si porta a 600°-700°. Il residuo carbonioso si lava con acido cloridrico diluito caldo, poi si neutralizza facendolo bollire con una soluzione di carbonato sodico, si torna a lavarlo con acqua ed infine lo si riscalda per alcuni minuti in crogiolo chiuso ad una temperatura compresa fra 500° e 600°.

73. Ossido di carbonio. - Questo composto è dotato di proprietà tossiche molto pronunciate ed è quindi necessario prendere tutte le precauzioni per evitare che esso si spanda nell'ambiente; inoltre non si deve dimenticare che è infiammabile e capace di formare con l'aria delle miscele esplosive.

I. Il procedimento più comodo per la preparazione dell'ossido di carbonio consiste nel riscaldare con acido solforico concentrato alcuni acidi organici, come il formico, l'ossalico, il tartarico, il citrico, ecc.

Impiegando l'acido formico del commercio a 85% nel solito apparecchio per lo sviluppo dei gas si pone dell'acido solforico a 80% (d. 1,73), lo si porta all'ebollizione e quando questa è stata raggiunta si fa scendere poco a poco attraverso il tubo ad imbuto l'acido formico; l'ossido di carbonio che si svolge secondo la reazione:



si lava con una soluzione di soda caustica per trattenere le goccioline di acido solforico trascinate.

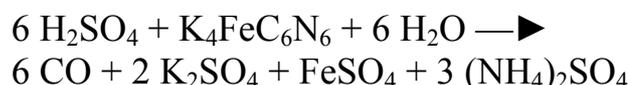
Se si parte da acido ossalico siccome nella sua decomposizione si forma pure dell'anidride carbonica:



è necessario far passare i gas in due o più bottiglie di lavaggio contenenti una soluzione di soda o potassa caustica per fissare l'anidride carbonica. Si introducono nel pallone 30-35 gr di acido ossalico cristallizzato e 100 cm³ di acido solforico concentrato e si porta gradatamente all'ebollizione.

Con l'acido citrico si impiega un pallone di notevole capacità perché la massa rigonfia molto durante la reazione. Ad es. in un pallone da 5 l. si introducono 500 gr di acido citrico disidratato a 150° e circa 550 cm³ di acido solforico monoidrato e si riscalda a bagnomaria moderando il rigonfiamento del prodotto con una agitazione; i gas sviluppati vanno lavati nelle bottiglie contenenti l'alcale caustico. Se il riscaldamento è ben regolato e quindi il volume dei gas non è grande il gas non assorbito dalle soluzioni alcaline è quasi privo di anidride carbonica. Il residuo nella storta contiene l'acido acetondicarbonico.

II. Si ottiene uno sviluppo regolare di ossido di carbonio decomponendo il ferrocianuro potassico (vedi n. 109) con acido solforico concentrato:



A tale scopo in un pallone della capacità di un l. si introducono 20 gr di ferrocianuro potassico polverizzato e 100 cm³ di acido solforico concentrato; si riscalda moderatamente sia per evitare la produzione eccessiva di schiuma, sia per impedire che l'acido solforico venga ridotto in anidride solforosa. L'ossido di carbonio si lava poi con la soluzione di soda o potassa caustica.

III. In alcuni casi conviene procedere per via secca riscaldando fortemente una miscela di 3 p. di carbonato di calcio e 1 p. di polvere di zinco; l'anidride carbonica che si sviluppa nella decomposizione del carbonato è ridotta dallo zinco in ossido di carbonio.

74. Anidride carbonica. - L'anidride carbonica CO₂, indicata comunemente con il nome di acido carbonico, si trova in commercio allo stato liquido in bombole che ne contengono di solito 8 kg. pari a 4000 l. di gas alla temperatura e pressione ordinarie ed anche allo stato solido, il così detto

« ghiaccio secco », compresso in pani di vario peso. Queste forme commerciali sono d'impiego assai comodo; non avendole a disposizione si applicherà uno dei metodi seguenti:

I. Si decompone un carbonato metallico con acido cloridrico o solforico diluito, operando in uno dei tanti apparecchi usati per lo sviluppo dei gas, come quelli di Kipp, di Deville, ecc. (vedi n. 1). Generalmente si impiegano dei rottami di marmo su cui agisce dell'acido cloridrico commerciale diluito con egual volume di acqua:



Impiegando acido solforico lo sviluppo dell'anidride carbonica è più lento poiché il solfato di calcio che prende origine depositandosi sui pezzi di marmo ne rallenta l'attacco ulteriore.

Il marmo può essere vantaggiosamente sostituito da dolomite (carbonato doppio di calcio e di magnesio) oppure da magnesite (carbonato di magnesio naturale). Ricorrendo al carbonato od al bicarbonato di sodio è necessario far uso di una soluzione acida più diluita altrimenti l'anidride carbonica si sviluppa troppo rapidamente con una produzione eccessiva di schiuma, la quale può anche traboccare dal recipiente.

L'anidride carbonica va lavata facendola gorgogliare in acqua; se occorre disseccarla la si obbliga a passare al traverso a cloruro di calcio fuso.

II. La calcinazione dei carbonati metallici, in particolare di quelli di calcio, di magnesio, di piombo, di rame, ecc. è pure applicata per ottenere anidride carbonica; la si effettua riscaldando questi carbonati in una storta al cui collo si innesta un tubo adduttore del gas che si svolge non appena la temperatura ha raggiunto il valore corrispondente a quella di trasformazione del carbonato.

III. Si può anche riscaldare il bicarbonato di sodio verso i 300° (vedi n. 147):



Riscaldando cautamente sino a fusione una miscela formata da 1 p. di bicarbonato sodico e 3 p. di bicromato potassico si ottiene una corrente regolare di anidride carbonica molto pura.

75. Cloruro di carbonile. - Il cloruro di carbonile COCl_2 , chiamato anche fosgene o ossicloruro di carbonio è alla temperatura ordinaria un gas incolore, lagrimogeno ed assai tossico, che a circa 8° si condensa in un liquido incolore del peso specifico 1,42; un litro di fosgene liquefatto a 0° e 760 mm. fornisce 227 l. di gas.

I. Si può prepararlo per sintesi diretta esponendo alla luce solare una miscela di cloro e di ossido di carbonio o facendo passare tale miscela, contenente un leggero eccesso di cloro, circa il 3% in più del teorico, su carbone animale in granuli riscaldato a 125°-150°. È però necessario che l'ossido di carbonio sia puro, per cui questo metodo è di applicazione poco pratica nei laboratori chimici.

11. Più comodo è quello basato sopra l'azione dell'anidride solforica sul tetracloruro di carbonio:



Si prende a tale scopo un pallone della capacità di 30 cm³ e lo si collega mediante un pezzo di tubo di gomma od un mastice di amianto e silicato sodico (il sughero è rapidamente attaccato) ad un refrigerante verticale, alla cui estremità superiore si applicano una piccola boccia a rubinetto ed un tubo di sviluppo del gas, unito a sua volta ad una boccia di lavaggio contenente dell'acido solforico concentrato per un'altezza di 2-3 cm. Questa boccia di lavaggio è immersa in un recipiente contenente dell'acqua fredda ed è unita ad un tubo ad U immerso in una miscela frigorifera. Si introducono nel pallone 100 cm³ di tetracloruro di carbonio e nella boccia a rubinetto 120 cm³, di acido solforico fumante a 80% di anidride solforica; si riscalda dolcemente e si lascia cadere goccia a goccia l'acido solforico fumante, il quale si trova così in intimo contatto con i vapori di tetracloruro di carbonio che salgono per condensarsi nel refrigerante. Il cloruro di carbonile si condensa nel tubo ad U, dopo essersi lavato nell'acido solforico. La resa raggiunge il 90% del teorico.

Volendolo conservare, lo si travasa rapidamente in una bottiglietta di vetro a lungo collo tenuta anch'essa nella miscela frigorifera, che poi si chiude alla fiamma senza toglierla da detta miscela.

76. Solfuro di carbonio. - La preparazione in laboratorio di questo composto non presenta difficoltà; tuttavia debbono essere prese molte precauzioni poiché il solfuro di carbonio CS₂ è un liquido assai volatile (bolle a 46°,5) ed i suoi vapori sono facilmente infiammabili e velenosi; essendo piuttosto densi i vapori si allargano verso il basso e possono raggiungere delle fiamme anche distanti.

L'apparecchio utilizzato nella produzione di piccole quantità di solfuro di carbonio è costruito nel modo seguente: si prende un tubo di porcellana o di ferro lungo 50-60 cm e del diametro di 3-4 cm, che si chiude ad una estremità con un tappo di sughero; lo si riempie in seguito di carbone di legna ridotto in piccoli pezzi e lo si colloca in un fornello tenendolo alquanto

inclinato dall'alto verso il basso. L'estremità inferiore del tubo si unisce con del gesso ad un'allunga o ad un grosso tubo di vetro che poi si collega ad una bottiglia di Woulf a due colli immersa in acqua fredda. Nell'altro collo di questa bottiglia si fa passare un refrigerante per condensare i vapori di solfuro di carbonio che non si sono liquefatti nella bottiglia.

Si riscalda il tubo al rosso e dopo aver tolto il tappo di sughero si fanno penetrare nell'interno alcuni gr di zolfo in pezzi; poiché il tubo è caldo anche nella parte non riscaldata direttamente, lo zolfo fonde e colando verso il basso viene a contatto con il carbone rovente con il quale reagisce; il solfuro di carbonio si raccoglie nella bottiglia di Woulf. Nell'allunga si ferma lo zolfo che non si è combinato. Di tanto in tanto si apre il tubo per introdurre nuove quantità di zolfo.

Il solfuro di carbonio condensato si purifica distillandolo su bagnomaria dopo averlo lasciato per 24 ore a contatto di 0,5% di acetato di piombo o di cloruro mercurico in polvere fina.

77. Cianogeno. - Il cianogeno C_2N_2 , o più esattamente il dicianogeno ⁽¹⁾ è un gas incolore, d'odore aromatico, assai velenoso, che si prepara in laboratorio riscaldando in soluzione acquosa il solfato di rame con cianuro potassico:



Si forma dapprima del cianuro rameico che si decompone tosto in cianuro rameoso liberando il dicianogeno.

In un pallone della capacità di 500 cm³ al quale sono stati adattati un imbuto a rubinetto ed un tubo di sviluppo per gas, si introduce una soluzione satura a caldo di solfato di rame e riscaldando dolcemente si lascia cadere goccia a goccia mediante l'imbuto a rubinetto una soluzione di cianuro potassico al 15%. Lo sviluppo del dicianogeno avviene subito ed è accompagnato da una viva effervescenza. Lo si raccoglie in una campanella di vetro piena di acqua e capovolta in un bagno di acqua, in cui però esso si scioglie alquanto.

78. Acido cianidrico. - L'acido cianidrico HCN oppure HCy, chiamato anche acido prussico, è allo stato puro un liquido incolore, bollente a 26°,5, dall'odore di mandorle amare, miscibile con l'acqua in tutte le proporzioni:

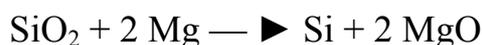
¹ Come è noto il gruppo cianogeno — CN si usa rappresentare anche con il simbolo Cy.

è molto tossico. Si prepara trattando il cianuro di potassio o di sodio con acido solforico diluito oppure decomponendo a caldo il ferrocianuro di potassio (vedi n. 109) con acido solforico:



Si forma contemporaneamente del solfato potassico e del ferrocianuro ferrosopotassico. Viene impiegato un apparecchio formato da un pallone unito a un piccolo refrigerante e successivamente a due colonne di Fresenius contenenti del cloruro di calcio fuso; nel refrigerante circola acqua riscaldata a 35°-40° e le due colonne sono immerse in un bagno di acqua riscaldata alla medesima temperatura. All'ultima colonna fa seguito un refrigerante piuttosto lungo e ben raffreddato. Dopo aver introdotto nel pallone 50 gr di ferrocianuro potassico macinato, 35 gr di acido solforico concentrato e 50 cm³ di acqua, si riscalda dolcemente. Nel primo refrigerante si condensa la maggior parte dell'acqua distillata, il rimanente è trattenuto dal cloruro di calcio. L'acido cianidrico si condensa nel lungo refrigerante e si raccoglie in un recipiente tenuto freddo mediante una miscela di ghiaccio e sale. Si rettifica poi il liquido sopra un po' di anidride fosforica per allontanare le piccole quantità di acqua ancora presenti.

79. Silicio. - I. La forma allotropica amorfa di questo elemento si ottiene in piccola quantità riducendo la silice con magnesio:



Si mescolano intimamente 60 gr di sabbia quarzifera fina secca con 48 gr di polvere di magnesio e dopo aver introdotta la miscela in una ciotola di ferro si riscalda questa al rosso con una buona lampada da soffieria; quando la massa ha raggiunto tale temperatura si spinge ancora il riscaldamento su una porzione di essa affinché si inizi la reazione, che in breve si estende a tutta la massa. Si toglie poscia il prodotto dalla ciotola e lo si tratta con acido cloridrico diluito con il doppio del suo volume di acqua allo scopo di sciogliere l'ossido di magnesio, si sviluppa contemporaneamente un po' di idruro di silicio che si accende spontaneamente all'aria (vedi n. 80). Rimane come residuo del silicio assieme a sabbia indecomposta, la quale non reca danno quando il silicio è utilizzato nella preparazione di alcuni suoi derivati.

IL La modificazione cristallina, che si presenta in lamelle grigio nere a lucentezza metallica, simili alla grafite, si può ottenere sciogliendo il silicio amorfo in zinco od in alluminio fuso e poi allontanando questo metallo per

trattamento con acido cloridrico. L'operazione si realizza in una sola fase procedendo nel modo che segue: si mescolano con cura 66 gr di alluminio in polvere, 180 p. di sabbia quarzifera e 288 p. di fiori di zolfo, si introduce la miscela in un crogiolo di terra refrattaria che poi si porta al rosso chiaro. A questo punto si lascia cadere un po' di magnesio sulla massa che entra subito in reazione. Quando essa è terminata si toglie il crogiolo dal forno, lo si lascia raffreddare alquanto e lo si immerge in un bagno di acqua. Tutto si produce una viva reazione che provoca quasi sempre la rottura del crogiolo. Si tolgono allora i suoi pezzi e si aggiunge un leggero eccesso di acido cloridrico; come residuo di questo trattamento rimane il silicio cristallizzato, talora associato a delle piccole quantità di allumina che non è stata disciolta dall'acido a causa dell'alta temperatura a cui è stata esportata. Le pagliette di silicio possono però essere separate a mano.

80. Idruri di silicio. - Sono note diverse combinazioni del silicio con l'idrogeno, fra le quali presenta un certo interesse l'idruro corrispondente alla formula SiH_4 indicato con il nome di silicometano; è un gas incolore, che brucia con fiamma luminosa dando dei fiocchi bianchi leggeri di anidride silicica. Lo si ottiene decomponendo con acido cloridrico il siliciuro di magnesio (vedi n. 210). Poiché contemporaneamente si forma una piccola quantità dell'idruro Si_2H_6 o silicoetano, il quale si infiamma spontaneamente a contatto dell'aria, anche il silicometano brucia; si producono in condizioni di quiete nell'aria ambiente degli anelli di fumo bianco che ricordano quelli prodotti dall'idrogeno fosforato (vedi n. 46).

La decomposizione del siliciuro di magnesio si può compiere in un matraccio chiuso da un tappo a due fori; in uno si fa passare il tubo di sviluppo del gas, piuttosto largo, che si fa pescare in una bacinella piena di acqua, nell'altro si introduce un tubo ad imbuto che giunge sino al fondo del recipiente. Dopo aver posto nel pallone la quantità opportuna di siliciuro di magnesio si riempie il pallone ed il tubo di lavaggio di acqua che va fatta bollire affinché l'aria disciolta sia allontanata. Si fa poi arrivare poco a poco dal tubo ad imbuto dell'acido cloridrico concentrato evitando di far penetrare contemporaneamente dell'aria, altrimenti l'idruro di silicio può accendersi, con esplosione, nel pallone.

81. Tetracloruro di silicio. - Per la preparazione del tetracloruro di silicio SiCl_4 si parte dal silicio amorfo (vedi n. 79) oppure dal silicio tecnico, lega di ferro e silicio contenente dal 90 al 97% di silicio, che va polverizzato. Si riempie di uno di questi prodotti, preventivamente essiccato per riscaldamento a 120° , un tubo di vetro poco fusibile del diametro di 2 cm (tubo per combustioni) anch'esso perfettamente secco che si colloca oriz-

zontalmente in un fornello a più fiamme (forno per combustioni); si unisce poi ad una delle estremità un apparecchio che fornisce cloro secco ed all'altra estremità si adatta un grosso tubo ad U tenuto immerso in una miscela di ghiaccio e sale. È bene che l'estremità libera del tubo ad U sia collegata ad una boccia contenente una soluzione di soda caustica onde fissare il cloro che non ha reagito. Si riscalda in modo da raggiungere i 300° e si fa passare una lenta corrente di cloro. Il tetracloruro di silicio si raccoglie condensato nel tubo raffreddato. Quando tutto il silicio ha reagito (la reazione nelle condizioni descritte è poco rapida) si travasa il liquido in un palloncino perfettamente secco e si distilla su bagnomaria raccogliendo la frazione che passa fra 56° e 59°, la quale contiene il tetracloruro di silicio (punto di ebollizione 58°). La frazione successiva bollente fra 145° e 146° contiene l'esacloruro di silicio.

Questi due composti vanno conservati in flaconi chiusi con tappo di sughero o di gomma ed al riparo dalla umidità, poiché l'acqua li decompone immediatamente con formazione di acido silicico.

82. Fluoruro di Silicio. - Il fluoruro di silicio SiF_4 gas incolore, fumante all'aria umida, si prepara facendo agire acido fluoridrico su silice (sabbia silicea) o sui silicati (vetro pesto, ecc.); si preferisce trattare a caldo

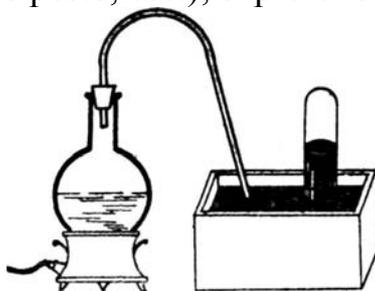


Fig. 7. - Apparecchio per la preparazione del fluoruro di silicio.

con acido solforico concentrato una miscela di fluoruro di calcio e di silice. La reazione si compie in una storta di ghisa oppure in un pallone di vetro della capacità di 250 cm³ a cui si adattano mediante un tappo di sughero un tubo a sviluppo piegato opportunamente terminante sotto una campana ripiena di mercurio capovolta in un bagno dello stesso metallo ed un tubo ad imbuto attraverso il quale si fa arrivare l'acido solforico. È necessario che l'apparecchio sia ben secco altrimenti il fluoruro di silicio si decompone (vedi n.° seguente).

Si introduce nel pallone una miscela di 15 gr di fluoruro di calcio in polvere ed altrettanto di vetro macinato o di sabbia silicea e si versano su di essa circa 100 cm³ di acido solforico concentrato, il quale deve essere in eccesso onde fissare l'acqua che si svolge nella reazione:



Riscaldando l'acido solforico reagisce con il fluoruro di calcio mettendo in libertà acido fluoridrico, il quale reagisce subito con l'anidride silicica dando origine al fluoruro di silicio.

83. Acido fluosilicico. - Il fluoruro di silicio si decompone immediatamente a contatto dell'acqua dando origine ad acido fluosilicico H_2SiF_6 che rimane sciolto nell'acqua ed acido silicico gelatinoso secondo la reazione:



Per la preparazione dell'acido fluosilicico si procede come è indicato per il fluoruro di silicio, soltanto il tubo di sviluppo si fa penetrare sino al fondo di un cilindro di vetro contenente uno strato di mercurio dell'altezza di qualche cm e dell'acqua fredda; in questo modo ogni bolla di fluoruro di silicio gorgoglia attraversando il mercurio e non vi è pericolo che il tubo di sviluppo venga ostruito dall'acido silicico gelatinoso. Quando cessa lo sviluppo del gas si separa mediante un imbuto a rubinetto il mercurio dalla poltiglia gelatinosa e si sottopone poi questa alla filtrazione per isolare l'acido silicico. Si ottiene così una soluzione di acido fluosilicico che si può concentrare in una capsula; la concentrazione normale è del 27% corrispondente al peso specifico 1,262.

84. Anidride silicica. - I. L'anidride silicica SiO_2 , (silice, biossido di silicio) si trova abbondantemente in natura tanto cristallizzata che amorfa, per cui la si prepara di rado artificialmente. A tale scopo si disidrata per calcinazione l'acido silicico gelatinoso che si ottiene nella preparazione dell'acido fluosilicico oppure decomponendo con acido cloridrico o nitrico una soluzione di silicato sodico.

Se si impiega un eccesso di acido cloridrico l'acido silicico gelatinoso rimane in soluzione colloidale; il cloruro di sodio e l'acido minerale eccedente si eliminano per dialisi. Così ad es. in 100 cm^3 di acido cloridrico decinormale si introducono, sotto agitazione energica, circa 10 cm^3 di silicato sodico al 5% avendo cura di mantenere acida la miscela delle due soluzioni; a tale scopo si aggiungono al silicato alcalino alcune gocce di fenolftaleina che lo colorano in rosso violaceo. Tale colorazione deve scomparire quando la soluzione si è mescolata con l'acido cloridrico.

Per ottenere l'idrogelo silicico si impiega una soluzione di silicato sodico più concentrata e la si tiene in leggero eccesso: l'acido silicico si separa come massa amorfa trasparente, che diventa poco a poco opaca in conse-

guenza di una parziale disidratazione, la quale si accentua, lentamente quando il prodotto è lasciato all'aria, sino a renderlo friabile.

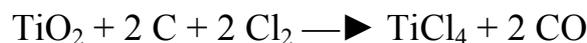
II. Una buona precipitazione di silice gelatinosa si ha anche decomponendo il silicato sodico con cloruro ammonico. Si diluiscono 45 cm³ di soluzione di silicato sodico commerciale in circa 700 cm³ di acqua e si aggiungono 120 cm³ di soluzione di cloruro ammonico satura a freddo; dopo riposo per parecchie ore il liquido si è mutato in una massa gelatinosa bianca che si raccoglie per filtrazione e dopo lavaggio si disidrata per riscaldamento prolungato ad alta temperatura.

III. Il gelo di silice, varietà di silice idrata avente la proprietà di adsorbire i vapori di acqua, di benzina, di alcol e di altri solventi e per tale comportamento molto impiegata nell'industria (ove è usata anche come supporto di catalizzatori minerali), si ottiene raccogliendo l'idrogelo di acido silicico, lavandolo con acqua distillata sino ad eliminazione dei composti solubili trattenuti, essiccandolo lentamente a bassa temperatura sino a che contiene solo più il 40% di acqua e poi riscaldandolo gradatamente sino a 600° in una corrente di aria secca in modo da mantenere nella massa la struttura microscopica. A temperatura superiore perde completamente la capacità adsorbente.

85. Biossido di titanio. - Accenniamo brevemente alla preparazione del biossido di titanio TiO₂ dal ferro-titanio commerciale. Si comincia a riscaldare all'aria per qualche tempo della limatura della lega posta sopra una lastra di ferro, rimuovendola di tanto in tanto: dopo raffreddamento la si disaggrega riscaldandola fortemente in una capsula di platino o di ghisa silicea con una miscela di fluoruro di sodio e di bisolfato di sodio. Si riprende il residuo con acqua bollente, si filtra, si fa passare nel filtrato dell'anidride solforosa per ridurre il solfato ferrico in solfato ferroso e quando la riduzione è terminata si fa bollire a lungo sostituendo l'acqua che evapora. In queste condizioni il titanato di sodio che si è formato nella disaggregazione si idrolizza liberando acido metatitanico TiO.(OH)₂, insolubile, il quale è raccolto, lavato e calcinato per trasformarlo in biossido.

86. Tetracloruro di titanio. - Si prepara una pasta densa con 15 gr di biossido di titanio, 5 gr di polvere di carbone di legna e la quantità necessaria di salda di amido, si foggia la pasta in piccole biglie che dopo essiccamento si introducono in un tubo di grès posto sopra un fornello a più fiamme; l'estremità di sinistra del tubo si collega ad un apparecchio in cui si produce una corrente regolare di cloro secco, mentre l'estremità opposta si unisce ad un lungo tubo di vetro terminante in una boccia collettrice. I collegamenti si fanno tutti con amianto e silicato sodico. Si porta il tubo di

grès a 300°-400° facendo passare il cloro: il tetracloruro di titanio che si forma:



si raccoglie nella boccia come liquido incolore, bollente a 136°,5, fumante all'aria, che si rettifica per distillazione.

87. Tricloruro di titanio. - Il tricloruro di titanio si ottiene riducendo il tetracloruro di titanio addizionato di acido cloridrico con zinco metallico; dalla soluzione si separa in cristalli violetti esaidrati. La resa è limitata perché lo ioduro di titanio TiCl_2 si altera facilmente.

88. Idrossido di potassio. - I. Indicato comunemente con i nomi di idrato potassico e di potassa caustica lo si può preparare in piccolo con i metodi chimici descritti per l'idrossido di sodio (vedi n. 113), modificando opportunamente le proporzioni delle materie prime. Così applicando il procedimento per caustificazione si prendono 100 gr di carbonato potassico, 42 gr di calce viva e 1200 cm di acqua.

11. Partendo da solfato di potassio si ottiene dell'idrossido di potassio sciogliendone ad es. 100 gr in acqua bollente e aggiungendo poco a poco una soluzione di 160 gr di idrossido di bario cristallizzato pure in acqua bollente evitando un eccesso dei due composti:



Si lascia in riposo per qualche tempo a caldo onde facilitare l'agglomerazione delle particelle di solfato di bario e rendere più facile la sua separazione, poi si sifona il liquido limpido e lo si concentra in una capsula di nichel o di argento ed eventualmente lo si tira a secco per poi fondere il prodotto secco e colarlo in una lingottiera di argento.

89. Cloruro potassico. I. Il prodotto commerciale adoperato ad es. come concime contiene una notevole quantità di sostanze estranee; lo si purifica mediante ripetute cristallizzazioni. A tale scopo lo si scioglie in acqua e la soluzione, filtrata se non è limpida, si evapora in una capsula di porcellana sino a che possiede alla ebollizione il peso specifico 1,26 (la sua temperatura di ebollizione è allora vicina ai 107°). Per raffreddamento il cloruro potassico cristallizza: si raccolgono i cristalli, si lavano con un po' di acqua fredda per allontanare le acque madri aderenti (in queste si concentrano i cloruri di magnesio e di sodio che costituiscono la più gran parte delle so-

stanze estranee) e si ritornano a sciogliere in acqua bollente ripetendo la cristallizzazione. Quando essi hanno raggiunto il grado di purezza desiderato si fanno asciugare all'aria.

II. Cloruro potassico di purezza elevata si prepara decomponendo il carbonato potassico puro con acido cloridrico oppure neutralizzando esattamente una soluzione di potassa caustica con acido cloridrico; la soluzione risultante si concentra poi sino a cristallizzazione.

90. Clorato potassico. -1. Si prepara facendo agire a caldo del cloro sopra una soluzione di potassa caustica:



oppure di carbonato potassico:



Partendo dall'idrossido di potassio si prepara una sua soluzione del peso specifico di circa 1,45 (45° Bé.), la si scalda sopra 50° e vi si fa gorgogliare una corrente di cloro conducendolo mediante un tubo di vetro che nella parte immersa nella soluzione alcalina deve essere più grosso e svasato affinché non venga ostruito dai cristalli di clorato potassico che possono depositarsi. La corrente di cloro deve essere piuttosto lenta onde questo gas sia tutto assorbito. Quando cessa l'assorbimento si porta il liquido alla ebollizione per trasformare in clorato le piccole quantità di ipoclorito potassico che possono essersi formate e si concentra se occorre sino a che per raffreddamento il clorato potassico, meno solubile del cloruro, cristallizza in lamelle bianche. Questi cristalli vengono separati dalle acque madri, lavati rapidamente con un po' di acqua fredda e disciolti in circa il doppio peso di acqua bollente; la soluzione, che deve segnare 22° Bé., per raffreddamento dà dei bei cristalli, i quali sono tolti e fatti seccare all'aria od in stufa a non oltre 60°.

Impiegando carbonato potassico la preparazione si conduce nello stesso modo. Quando cessa l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica si continua a far passare il cloro per qualche minuto sempre mantenendo il liquido ad una temperatura superiore ai 50°.

II. Nel metodo sopraindicato si hanno forti perdite di idrossido o di carbonato potassico per la formazione del cloruro; si preferisce in conseguenza preparare il clorato di potassio decomponendo il clorato di calcio con cloruro potassico. Si può far uso del clorato di calcio preparato in precedenza (vedi n. 170), ma è più conveniente produrlo in presenza di cloruro potassi-

co che è subito trasformato in clorato. Ad es. si prendono 80 gr di calce viva pura e si spengono bagnandola con poca acqua in modo da avere la calce spenta in polvere; questa si addiziona di una soluzione di 35 gr di cloruro potassico in 300 cm³ di acqua. La poltiglia è posta in un pallone riscaldato a 75° e trattata con una corrente di cloro sino a che questo gas non è più assorbito. Non occorre continuare il riscaldamento poiché il calore liberato nelle reazioni è sufficiente per mantenere la temperatura di 75°, alla quale l'ipoclorito di calcio che può formarsi si trasforma in clorato. Quando il cloro non è più assorbito (la poltiglia si è fluidificata) si fa bollire per circa un'ora inviando durante gli ultimi 15-20 minuti una rapida corrente di anidride carbonica onde trasformare il cloruro di calcio in carbonato insolubile. Successivamente si filtra, si concentra il filtrato sino a cristallizzazione; il prodotto è poi purificato con una nuova cristallizzazione come è detto sopra.

III. Il clorato potassico può ottenersi anche per via elettrolitica, procedimento interessante quando si dispone di corrente elettrica continua. Si impiega come elettrolito una soluzione di 100 gr di cloruro potassico in 250 gr di acqua calda nella quale si fa sciogliere un gr di bicromato potassico, il cui ufficio è quello di limitare la riduzione del clorato provocata dall'idrogeno che si libera al catodo. Si introduce la soluzione in un bicchiere di vetro e vi si immergono gli elettrodi formati per l'anodo da un grosso filo di platino o di piombo, per il catodo da una lamina di platino od anche di grafite; i due elettrodi sono tenuti ad una distanza di un cm. Si riscalda l'elettrolito a 60°-70° e si fa passare una corrente elettrica, la cui densità anodica si tiene sui 20 amp. per ogni dm² di superficie all'anodo. È necessario far passare 60 amp.ora, poiché ogni amp.ora fornisce appena gr 0,75 di clorato potassico; quando sono stati adoperati circa 10 amp.ora conviene aggiungere all'elettrolito alcune gocce di acido cloridrico diluito. Lasciando raffreddare l'elettrolito si depone una certa quantità di clorato potassico cristallizzato; dalle acque madri, dopo precipitazione del bicromato con cloruro di bario, si ricupera ancora una nuova quantità di clorato di potassio, ma meno puro del precedente. La resa in corrente e in media 80% del teorico.

91. Perclorato potassico. - I. Quando il clorato di potassio è riscaldato ad una temperatura alquanto superiore al suo punto di fusione (356°) si decompone secondo l'equazione:



cioè libera ossigeno e lascia un residuo contenente perclorato e cloruro potassico, quest'ultimo in quantità alquanto superiore a quella indicata dalla

equazione. Sciogliendo il residuo in acqua bollente il perclorato cristallizza per primo a causa della sua minor solubilità.

II. Si prepara il perclorato potassico ossidando elettroliticamente il clorato. Una soluzione satura di questo sale (60 gr circa per l.) si elettrolizza mantenendo bassa la temperatura con una densità anodica di 8-10 amp. per dm^2 impiegando come elettrodi due lamine di platino (il catodo può essere anche in rame).

III. È più comodo ottenere il perclorato potassico aggiungendo ad una soluzione di perclorato sodico la quantità calcolata di cloruro potassico in soluzione concentrata; il perclorato di potassio si separa dal cloruro di sodio essendo assai meno solubile.

92. Bromuro potassico. - I. Si prepara facendo agire bromo sopra una soluzione di potassa caustica per cui prende origine una miscela di bromuro, ipobromito e bromato potassico:



tirando a secco a soluzione e calcinando il residuo l'ipobromito ed il bromato vengono trasformati in bromuro. Ad es. si sciolgono 10 gr di potassa caustica all'alcol in 150 cm^3 di acqua; si introducono in una boccia a rubinetto portante un lungo tubo di efflusso 15 gr di bromo (circa 5 cm^3) e dopo averla disposta sopra la liscivia caustica in modo che il tubo vi penetri, si fa colare poco a poco il bromo agitando senza interruzione. Si sospende l'introduzione del bromo quando il liquido assume una colorazione gialla persistente. Lo si travasa allora in una capsula di porcellana e lo si evapora sino a secchezza; il residuo si riscalda al rosso per qualche minuto, poi dopo raffreddamento si riprende con acqua. La soluzione si evapora sino a formazione di una pellicola superficiale (d. 1,38) e poscia si lascia raffreddare. Il bromuro di potassio si separa in cristalli che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria. Le acque madri forniscono per concentrazione ulteriore una nuova quantità di bromuro potassico.

II. Si può anche decomporre con carbonato potassico una soluzione di bromuro ferroso che si prepara al momento dell'uso trattando alla temperatura ordinaria con 40 gr di bromo (circa 13 cm^3), 20 gr di limatura di ferro in presenza di 100 cm^3 di acqua; verso la fine si riscalda per completare la reazione. Alla soluzione verde del sale ferroso si aggiunge la soluzione di carbonato potassico per cui si forma del carbonato ferroso insolubile e del bromuro potassico che rimane disciolto e si recupera per cristallizzazione nel modo detto sopra.

93. Ioduro potassico. - I. Viene preparato in modo analogo al bromuro potassico facendo, agire iodio sopra idrossido di potassio e trasformando in seguito l'ipiodito ed il iodato nel ioduro corrispondente. Ad es. si sciogliono 15 g. di potassa caustica all'alcol in circa 100 cm³ di acqua e nella soluzione si lasciano cadere poco a poco 32 gr di iodio sino a che il liquido assume una leggera colorazione gialla persistente. Si evapora allora sino a secchezza ed il residuo si riscalda sino a fusione. La decomposizione del iodato si facilita calcinando in presenza di una piccola quantità di carbone di legna ridotto in polvere. Dopo raffreddamento si riprende il residuo con acqua, si filtra, si evapora il filtrato sino ad inizio di cristallizzazione. Lasciando alla temperatura ordinaria il ioduro potassico si separa in cristalli cubici che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria; dalle acque madri per ulteriore concentrazione si ottiene dell'altro sale.

Si può sostituire la potassa caustica con carbonato potassico; l'aggiunta dello iodio si fa in tal caso alla ebollizione.

II. Assai conveniente è il processo che consiste nel far agire del carbonato di potassio sopra il ioduro ferroso-ferrico Fe₃I₈ che si forma facendo agire iodio su limatura di ferro. Si introducono in un palloncino ad es. 5 gr di ferro in polvere, 50 cm³ di acqua e riscaldando leggermente si aggiungono sotto agitazione 10 gr di iodio; quando questo ha reagito dando ioduro ferroso si separa per filtrazione il ferro rimasto inalterato e lo si lava con pochissima acqua aggiungendo l'acqua di lavaggio al filtrato. Alla soluzione verde si aggiungono ancora 5 gr di iodio per cui il liquido assume colorazione rossobruna contenendo il ioduro ferroso-ferrico. Lo si porta alla ebollizione e lo si addiziona di 14 gr di carbonato potassico sciolto in circa 50 cm³ di acqua; si produce così dell'ossido ferroso-ferrico insolubile e del ioduro potassico:



Quando cessa l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica ed il liquido sovrastante al precipitato di ossido di ferro appare incolore si cessa di far bollire, si filtra e si concentra il filtrato sino a cristallizzazione.

III. Si può ottenerlo dai residui delle analisi iodometriche mettendo in libertà il iodio per addizione di acido solforico (circa 5 gr per l.) e della quantità necessaria di nitrito sodico (anch'esso nella dose di circa 5 gr per l. di residui); il iodio si estrae poi ripetutamente con tetracloruro di carbonio. Ogni estratto in questo solvente viene lavato per agitazione con la medesima soluzione di potassa caustica al 10% e quando questa s'è saturata con formazione di ipiodito e di iodato la si evapora sino a secchezza, riscaldando poi il residuo come è detto al n. I.

94. Iodato potassico. Il metodo si basa sulla proprietà del iodio di spostare il cloro dalle sue combinazioni ossigenate. Si sciolgono ad es. 25 gr di clorato potassico in circa 120 cm³ di acqua bollente ed alla soluzione si aggiungono agitando 26 gr di iodio e successivamente alcune gocce di acido nitrico concentrato. Avviene la reazione:



In conseguenza dello sviluppo del cloro è bene lavorare sotto la cappa. Si riscalda su bagnomaria bollente per alcune ore sino a che cessa lo sviluppo del cloro. Man mano che la reazione procede si separa il iodato di potassio. Quando essa è terminata, si lascia raffreddare, si raccolgono i cristalli su un filtro, si lavano con poca acqua fredda e si purificano per ricristallizzazione dall'acqua bollente.

95. Solfuri potassici. - I. Il solfidrato di potassio KHS si ottiene saturando con idrogeno solforato una soluzione, di idrossido potassico:



Per averlo allo stato di cristalli, che sono assai deliquescenti, conviene concentrare nel vuoto.

II. Il monosolfuro potassico K₂S si prepara aggiungendo alla soluzione del solfidrato una quantità di liscivia alcalina eguale a quella che venne saturata dall'idrogeno solforato:



ma lo si può ottenere anche per via secca riducendo il solfato potassico con carbone:



A tale scopo si introduce in un crogiolo di grafite o di ferro una miscela formata da 3 p. di solfato potassico polverizzato e 1 p. di carbone di legna ridotto in polvere fina; si chiude il crogiolo con il suo coperchio e lo si riscalda al rosso vivo sino a che il carbone ha reagito. Dopo raffreddamento, durante il quale il crogiolo deve essere sempre tenuto chiuso, si riprende il residuo con acqua bollente in quantità ridotta onde avere una soluzione satura a caldo che, filtrata se non è limpida, si lascia cristallizzare.

Impiegando un eccesso di carbone che impedisce la fusione della massa,

si ottiene il monosolfuro di potassio allo stato di minuta suddivisione, il quale si ossida rapidamente a caldo tanto da diventare incandescente: si ha il così detto «piroforo di Gay-Lussac».

III. Il prodotto indicato con il nome di «fegato di zolfo» è una miscela di vari polisolfuri, tra cui il trisolfuro K_2S_3 e contiene pure dei prodotti di ossidazione (tiosolfato e solfato potassico) oltre a carbonato di potassio inalterato che costituisce la materia prima. Si mescolano, tritutando in un mortaio, 2 p. di carbonato potassico secco e 1 p. di fiori di zolfo e si riscalda la miscela sino a fusione in un crogiolo che si tiene ben chiuso. Si lascia raffreddare, si stacca il residuo indurito che si presenta con color rosso bruno. Va conservato in recipienti di grès o di porcellana da chiudere ermeticamente perché si altera con facilità; con il tempo diventa grigio verdastro.

96. Metabisolfito di potassio. - Con questo nome viene indicato il sale potassico dell'acido piro-solforoso o disolforoso ipotetico $H_2SO_2 \cdot SO_3$, che si può considerare provenire dalla addizione di una molecola di anidride solforosa ad una di acido solforoso. Il piro-solfito di potassio costituisce una sostanza bianca cristallina più stabile all'aria del bisolfito potassico, al quale dà origine quando viene sciolto in acqua. Lo si prepara facendo gorgogliare dell'anidride solforosa lavata e secca (vedi n. 20) possibilmente senz'aria in una soluzione di potassa satura a $50^\circ-60^\circ$:



Quando cessa lo sviluppo dell'anidride carbonica si lascia ancora passare per qualche minuto l'anidride solforosa, poi si raffredda: il metabisolfito cristallizza per raffreddamento.

97. Solfato di potassio. - I. Il solfato di potassio adoperato come concime contiene molte sostanze estranee (sali di magnesio, cloruri di potassio e di sodio, *(manca testo per refuso originale)*... solforico a 66° Bé. riscaldando moderatamente affinché la cristallizzazione frazionata è incompleta. Il prodotto puro si ottiene neutralizzando una soluzione concentrata di carbonato potassico con acido solforico introdotto in piccole porzioni sotto agitazione per regolare lo sviluppo dell'anidride carbonica; la soluzione neutra si fa poi evaporare sino a 15° Bè. (d. 1,11). Per raffreddamento il solfato potassico cristallizza.

II. Si può anche prepararlo decomponendo il cloruro potassico (vedi n. 89) con acido solforico concentrato. In una capsula di porcellana si pongono ad es. 25 gr di cloruro di potassio e vi si aggiungono 16 cm^3 di acido solforico a 66° Bé., riscaldando moderatamente affinché il rigonfiamento

della massa dovuto allo sviluppo di acido cloridrico non sia eccessivo. Quando cessa lo sviluppo dei fumi bianchi si riscalda fortemente, a preferenza in una muffola, affinché il bisolfato potassico formatosi a bassa temperatura reagisca con il cloruro potassico inalterato ancora presente passando allo stato di solfato neutro. Il riscaldamento deve essere spinto sino a cessazione dei fumi. Si lascia allora raffreddare, si scioglie il residuo in acqua bollente; dalla soluzione si depone per raffreddamento il solfato di potassio.

98. Bisolfato di potassio. - Questo sale, adoperato nell'analisi chimica come agente disaggregante, si ottiene riscaldando in una capsula di platino una miscela di 87 gr di solfato potassico puro con 49 gr di acido solforico concentrato: quando la massa è fusa e limpida la si cola sopra un piatto di porcellana ove è lasciata solidificare. Dopo raffreddamento la si riduce in piccoli pezzi.

99. Nitrito potassico. - Si prepara per riduzione del nitrato di potassio con piombo:



In una capsula di ferro si pongono 100 gr di nitrato potassico e si riscaldano su bagno di sabbia sino a fusione; si aggiungono allora a piccole porzioni agitando con una spatola di ferro circa 200 gr di piombo in limatura grossolana. Quando la riduzione è già avvenuta in buona parte, ciò che è indicato dalla formazione di ossido di piombo giallo, si completa la reazione riscaldando per 15-20 minuti al rosso nascente. Si lascia raffreddare poi si liscivia ripetutamente il residuo frantumato con acqua bollente. Nella soluzione filtrata si fa passare una lapida corrente di anidride carbonica per precipitare il piombo passato in soluzione allo stato di piombito sodico (in conseguenza di reazioni secondarie), e dopo nuova filtrazione si concentra a piccolo volume. Per raffreddamento cristallizza il nitrato di potassio indecomposto, il quale viene allontanato; l'acqua madre si evapora su bagnomaria sino a siccità ed il residuo è ripreso con alcol bollente, che scioglie solo il nitrito di potassio. Distillando l'alcol rimane questo sale che si può far cristallizzare sciogliendolo in poca acqua bollente e lasciando raffreddare.

100. Dinitrosolfonato potassico. - Questo sale complesso della formula $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{NO}$ si ottiene saturando con anidride solforosa una soluzione di 30 gr di potassa caustica in 100 cm³ di acqua e trasformando il bisolfito di potassio in solfito aggiungendo altri 60 gr di potassa caustica con addi-

zione eventuale di un po' di acqua per riportare in soluzione il soluto separatosi. Il liquido si travasa in un pallone e dopo aver scacciato tutta l'aria con una corrente di idrogeno lo si satura con ossido di azoto (vedi n. 35); il sale complesso si depone. Lo si raccoglie, lo si lava con un po' di acqua, poi con alcol e lo si asciuga in un essiccatore. Come è noto per azione del dinitrosolfonato di potassio sul solfuro ferroso prende origine uno dei cosiddetti sali di Roussin (vedi n. 366).

101. Nitrato potassico. - I. Il nitrato potassico o salnitro si ottiene nell'industria con il « processo di conversione » trattando a caldo una soluzione satura di nitrato sodico con cloruro di potassio:



Questo processo interessante può venir realizzato in laboratorio procedendo come segue: in una capsula di porcellana si fanno sciogliere 85 gr di nitrato sodico in circa 250 cm³ di acqua; alla soluzione bollente si aggiungono 74,5 gr di cloruro potassico polverizzato, il quale passa in soluzione. Continuando a riscaldare comincia a depositarsi del cloruro di sodio per la sua minor solubilità e quando la concentrazione è stata spinta sino a raggiungere la densità di 1,5 lasciando in riposo senza raffreddare (tenere coperta la capsula) si separa allo stato di cristalli la maggior parte del cloruro sodico. Sempre mantenendo caldo il liquido lo si cola attraverso una tela od un batuffolo di cotone (impiegare un imbuto a caldo) raccogliendolo in una capsula. Per raffreddamento cristallizza il nitrato di potassio che si purifica facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente. Per averlo in cristalli prismatici voluminosi è bene che la soluzione bollente abbia la densità di 1,24 e che il suo raffreddamento avvenga molto lentamente.

II. Nitrato potassico puro si ottiene neutralizzando il carbonato potassico o la potassa caustica con acido nitrico diluito oppure facendo assorbire i vapori rosso-bruni di biossido di azoto (vedi n. 38) da una soluzione di idrossido di potassio sino a saturazione e poi concentrando in modo opportuno.

102. Piroantimoniato bipotassico. - I. Questo composto, a cui corrisponde la formula K₂H₂Sb₂O₇ viene adoperato come reattivo del sodio; lo si prepara riscaldando sino a fusione l'acido antimonico (vedi n. 65) con potassa caustica:



e poi riprendendo il residuo con acqua calda. Nella fusione prende origine il piroantimoniato neutro, che l'acqua decompone formando il sale bipotassico.

II. Può essere ottenuto anche riscaldando in un crogiolo sino a fusione una miscela formata di 1 p. di antimonio in polvere, 4 p. di nitrato potassico e 2 p. di potassa caustica che va introdotta a piccole porzioni, rimescolando con una spatola di ferro. Il prodotto della fusione si riprende con acqua bollente; dalla soluzione filtrata si depone il piroantimoniato potassico, il quale è poco solubile a freddo.

103. Carbonato potassico. - I. Il carbonato di potassio K_2CO_3 o potassa si ottiene allo stato puro nei laboratori chimici calcinando i sali potassici di alcuni acidi organici, principalmente il tartarico e l'ossalico. Si riscalda ad es. in un crogiolo chiuso dal tartrato acido di potassio (cremor tartaro) sino a cessazione dei vapori; la massa carboniosa risultante, l'antico « flusso nero », si riprende con acqua; la soluzione filtrata, a cui si aggiunge l'acqua di lavaggio del residuo, si evapora sino a secchezza evitando di riscaldare oltre i 150° , altrimenti i silicati della capsula vengono intaccati (è preferibile condurre l'operazione in una capsula di argento). Il residuo che costituisce il carbonato potassico secco va conservato in recipienti chiusi essendo assai deliquescente.

II. La decomposizione del cremor tartaro avviene più rapidamente se effettuata in presenza di nitrato potassico. Si mescolano 2 p. di tartrato acido di potassio con 1 p. di salnitro e si introduce la miscela a piccole porzioni in una marmitta di ghisa riscaldata al rosso. Appena arriva a contatto delle pareti del recipiente la massa deflagra vivacemente. Quando tutta la miscela è stata introdotta, si riscalda ancora per qualche tempo, poi si riprende il residuo, indicato una volta con il nome di « flusso bianco », con acqua bollente e si termina come sopra è indicato. La potassa ottenuta in questo modo contiene sempre del nitrato potassico.

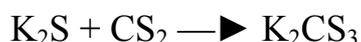
III. Si può ancora ottenere il carbonato potassico riscaldando ad una temperatura di poco superiore ai 100° il bicarbonato di potassio; poiché questo prodotto è di solito assai puro il carbonato potassico risultante è ad allo titolo.

104. Bicarbonato potassico. - Il bicarbonato potassico (carbonato acido di potassio) $KHCO_3$ si ottiene facendo passare una corrente di anidride carbonica (vedi n. 74) in una soluzione fredda di carbonato potassico avente la densità 1,21. L'estremità del tubo adduttore del gas deve essere svasata affinché non venga ostruita dai cristalli di bicarbonato potassico che si separano. Quando l'anidride carbonica non è più assorbita si raccoglie il pro-

dotto cristallino, lo si lava con una piccola quantità di soluzione satura e fredda di bicarbonato potassico e si fa essiccare all'aria. Le acque madri, concentrate su bagnomaria ad una temperatura inferiore ai 100° forniscono una nuova quantità di cristalli, meno puri dei precedenti.

105. Tiocarbonato potassico. - Questo composto della formula K_2CS_3 , si prepara nel modo seguente:

in un palloncino di 250 cm³ si sciolgono 22 gr di solfuro potassico preparato di recente in 150 cm³ di acqua ed alla soluzione si aggiungono 15 gr di solfuro di carbonio; la miscela è lasciata in riposo per 24 ore agitando di tanto in tanto; si unisce poi al palloncino un refrigerante verticale e si riscalda a bagnomaria onde completare la reazione:



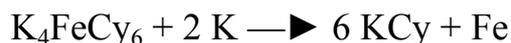
Per raffreddamento si depone il tiocarbonato di potassio come polvere cristallina bianca, che si raccoglie e si fa asciugare all'aria.

106. Cianuro potassico. - 1. Il cianuro di potassio KCy oppure KCN si ottiene calcinando il ferrocianuro di potassio:



Si introduce a tale scopo il ferrocianuro potassico polverizzato ed essiccato in un crogiolo di ferro che si tiene chiuso per rallentare l'ossidazione del cianuro alcalino in cianato (la si evita aggiungendo anche un po' di polvere di carbone di legna); si riscalda al rosso scuro e quando la massa è totalmente fusa la si cola sopra una lastra di ferro, la si lascia raffreddare. Successivamente si polverizza e si estrae con alcol di 90° caldo: dalla soluzione alcolica filtrata a caldo cristallizza il cianuro potassico per evaporazione del solvente.

II. La resa maggiore si ha fondendo il ferrocianuro potassico con potassio metallico:



Se invece di potassio si impiega del sodio, che è meno caro, il prodotto risultante è una miscela di cianuri di potassio e sodio. È necessario che il ferrocianuro alcalino sia ben disidratato ed a tale scopo dopo averlo polverizzato lo si dispone in strato sottile sopra una lastra di ferro riscaldata con una piccola fiamma Bunsen e rimuovendolo, si continua a riscaldare sino a

che la polvere è perfettamente bianca.

III. Si può ottenerlo dalla calciocianamide riscaldando in un crogiolo di ferro chiuso una miscela di 100 gr di calciocianamide con 20 gr di carbone di legna in polvere e 120 p. di carbonato potassico, portando la temperatura a 900°-1000° e mantenendola per 15-20 minuti:



Dopo rapido raffreddamento si tratta il prodotto con acqua bollente e successivamente si concentra sino a secchezza la soluzione filtrata.

107. Cianato potassico. - I. Il cianato di potassio KCNO si ottiene ossidando il cianuro potassico con litargirio o bicromato potassico; si preferisce calcinare una miscela di ferrocianuro potassico e del composto ossidante affinché questo agisca sul cianuro di potassio man mano che si forma dal ferrocianuro. Si prendono ad es. 10 gr di ferrocianuro potassico disidratato nel modo indicato al n. 106-II, si mescolano con 75 gr di bicromato potassico in polvere anch'esso privato di umidità per riscaldamento a 130°; la miscela si introduce in un crogiolo di ferro e si riscalda fortemente sino a che è diventata nera e fluida. La si esporta allora con una spatola di ferro e dopo macinazione la si riscalda per 5 minuti su bagnomaria bollente con 450 cm³ di alcol da 80° e 50 cm³ di alcol metilico; si filtra raccogliendo il filtrato in un bicchiere circondato da ghiaccio pesto. Il cianato di potassio si separa come polvere cristallina che è raccolta per filtrazione. Il filtrato viene adoperato per trattare nuovamente il residuo solido che contiene ancora del cianato e tale operazione si ripete per altre 2 - 3 volte. Le diverse porzioni del sale così ottenute si riuniscono su un filtro, si lavano con un po' di etere solforico e si fanno essiccare nel vuoto.

II. Si può prepararlo direttamente dal cianuro potassico procedendo come segue: 10 gr di cianuro potassico si sciolgono in pochissima acqua assieme a 10 gr di potassa caustica, si aggiunge l'idrossido di rame ottenuto precipitando 20 gr di solfato di rame cristallizzato con la quantità necessaria di idrossido di potassio e lavando a fondo, poi si introducono 16 gr di permanganato potassico sciolti nel minor volume di acqua possibile e si riscalda per due ore a 60° su bagnomaria. Si decompone successivamente l'eccesso di permanganato potassico mediante acqua ossigenata, si filtra il residuo costituito dall'ossido di rame e dall'ossido idrato di manganese separatosi, si concentra la soluzione e la si raffredda con ghiaccio e sale affinché il cianato potassico cristallizzi. Il prodotto si può purificare facendolo ricristallizzare da una miscela di alcol di 80° addizionato del 10% di alcol metilico.

108. Tiocianato potassico. - I. Chiamato anche solfocianuro di potassio questo composto della formula KCyS si prepara fondendo al riparo dall'aria 20 gr di cianuro potassico; togliendo la fiamma si aggiungono a piccole porzioni 20 gr di zolfo macinato, il quale reagisce immediatamente. Dopo raffreddamento si scioglie il prodotto in acqua calda, si filtra e si concentra il filtrato sino a pellicola; il tiocianato potassico si depone in cristalli incolori deliquescenti che si depurano con una nuova cristallizzazione dall'acqua o dall'alcol.

II. Si riscalda in crogiolo di ferro chiuso una miscela formata da 46 gr di ferrocianuro potassico disidratato, 17 gr di carbonato potassico e 32 gr di fiori di zolfo; la massa rigonfia fortemente e poi entra in fusione tranquilla. La si porta allora al rosso debole per decomporre il tiosofato potassico che si è formato per reazione secondaria, si cola poi su una lastra di ferro disossidala e dopo polverizzazione si fa bollire a più riprese con alcol di 90° . Le diverse soluzioni alcoliche filtrate sono riunite; ricuperando l'alcol per distillazione rimane come residuo il tiocianato di potassio.

109. Ferrocianuro potassico. - I. Questo sale complesso, che in commercio porta ancora l'antico nome di prussiato giallo, si ottiene aggiungendo ad un sale ferroso un eccesso di cianuro potassico:



Ad es. si sciolgono 28 gr di solfato ferroso cristallizzato in 150 cm^3 di acqua, si aggiungono 40 gr di cianuro potassico sciolti in 100 cm^3 di acqua e si concentra la miscela sino a che essa segna 32° Bé. alla ebollizione; per raffreddamento si ottengono dei cristalli giallognoli anche voluminosi della composizione $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

II. Applicabile è anche il vecchio procedimento che consiste nel riscaldare al rosso una miscela di carbonato potassico, limatura di ferro e cascami di sostanze organiche animali (peli, tendini, sangue, cuoio, ecc.). Ad es. si porta al rosso per qualche ora in una storta di ferro od in un crogiolo chiuso una miscela di 100 gr di carbonato potassico, 20 gr di limatura di ferro e 150-300 gr di cascami ridotti in piccoli pezzi; poiché si sviluppano dei prodotti gasasi di odore sgradevole, l'operazione si fa all'aperto o sotto la cappa. Dopo raffreddamento si polverizza il residuo spugnoso nero e lo si fa bollire con $300\text{-}400 \text{ cm}^3$ di acqua; la soluzione resa limpida per filtrazione, si concentra sino a 32° Bé. Per raffreddamento il ferrocianuro potassico cristallizza. Come residuo si ha del nero animale (vedi n. 71).

III. Si può anche calcinare in crogiolo di ferro a $800^\circ\text{-}900^\circ$ una miscela

formata da 100 gr di calciocianamide, 80 gr di carbonato potassico, 10 gr di carbone in polvere con un eccesso di limatura di ferro; il ferrocianuro che si è formato si porta in soluzione con acqua bollente e si fa cristallizzare.

110. Ferricianuro potassico. - Chiamato anche prussiato rosso, il ferricianuro di potassio $K_3 Fe Cy_6$ si prepara trattando il ferrocianuro potassico con cloro:



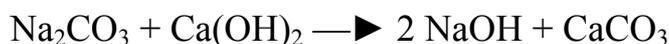
Si sciolgono ad es. 50 gr di ferrocianuro di potassio cristallizzato in 300 cm^3 di acqua e nella soluzione fredda si fa passare una lenta corrente di cloro sino a che una piccola porzione del liquido addizionata di cloruro ferrico non fornisce più il precipitato caratteristico di blu di Prussia. Si deve evitare un eccesso di cloro, il quale può decomporre il ferricianuro formatosi. Si evapora in seguito sino a cristallizzazione incipiente e si lascia raffreddare. I cristalli di color rosso rubino si purificano sciogliendoli in circa 1,5 volte il loro peso di acqua bollente e raffreddando lentamente la soluzione.

111. Silicato di potassio.- Si prepara questo prodotto procedendo come è indicato al n. 149 per il silicato di sodio, sostituendo ai composti del sodio quelli corrispondenti di potassio presi in quantità equivalenti.

112. Amalgama di sodio. - Si preparano le amalgame di sodio introducendo rapidamente con l'aiuto di una pinzetta dei pezzi di sodio a superficie ravvivata (se il metallo è stato conservato nel petrolio lo si asciuga accuratamente con carta da filtro) in mercurio riscaldato a $50-60^\circ$. Quando si è formata già una certa quantità di amalgama non è più necessario riscaldare, anzi può verificarsi l'accensione del sodio e la proiezione di particelle incandescenti. Le amalgame contenenti meno di 1% di sodio sono liquide, quelle che ne contengono più di 1,5% sono solide. L'amalgama adoperata nelle sintesi organiche come agente di idrogenazione è di solito al 10% di sodio. Vanno tutte conservate al riparo dall'aria.

113. Idrossido di sodio. - L' idrossido di sodio NaOH, chiamato comunemente idrato di sodio o soda caustica, può venir preparato in laboratorio con uno dei metodi che seguono;

I. Il « processo di caustificazione » si basa sulla reazione seguente:



In un recipiente di ferro si porta alla ebollizione una soluzione di 300 gr di soda Solvay (o la quantità corrispondente di soda cristallizzata) in 1200 cm³ di acqua, si aggiunge a piccole porzioni del latte di calce preparato poco prima spegnendo circa 160 gr di calce viva con 300 cm³ di acqua; è bene prima di introdurlo farlo passare attraverso una fitta rete metallica per trattenere le particelle non ben spappolate. Si continua a far bollire sino a che un campione del liquido filtrato non dà più effervescenza per sviluppo di anidride carbonica quando lo si acidifica con acido cloridrico o solforico. Se ciò succede si introduce ancora del nuovo latte di calce e si prolunga l'ebollizione. Durante questa operazione si mantiene sempre costante il livello del liquido sostituendo l'acqua che evapora. Quando la reazione è ultimata si toglie il recipiente dal fuoco e si filtra il contenuto su una tela fitta; il residuo rimasto sul filtro è lavato due volte con 25-30 cm³ di acqua aggiungendo poi l'acqua di lavaggio al liquido filtrato. Successivamente si concentra questo in una capsula di ferro ben pulita o meglio di argento, scartando i recipienti in vetro o in porcellana. La concentrazione va fatta a fuoco molto vivo affinché il vapor acqueo sviluppandosi in gran copia isoli il liquido dal contatto dell'aria, evitando così una fissazione di anidride carbonica atmosferica. L'evaporazione si arresta quando la soluzione ha raggiunto la densità voluta. Volendo ottenere il prodotto solido si evapora sino a secchezza e si fonde poi il residuo riscaldandolo sopra i 300°, per colarlo successivamente in una lingottiera di argento. Si ha così la « soda caustica alla calce ».

II. Questa contiene quantità apprezzabili di carbonati di sodio e di calcio e volendola depurare la si rompe in piccoli pezzi che si trattano in un recipiente chiuso con il triplo peso di alcol di 90°, lasciando in riposo per 2-3 giorni in un ambiente riscaldato, agitando di tanto in tanto. Si decanta in seguito la soluzione alcolica, si distilla l'alcol per ricuperarlo ed il residuo è versato in una capsula di argento, riscaldalo sino a fusione e colato nella lingottiera. La soda caustica purificata in questo modo è priva di carbonati e prende il nome commerciale di «soda caustica all'alcol ».

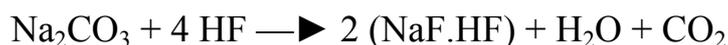
III. Soda caustica di purezza elevata si ottiene facendo agire sodio metallico su acqua:



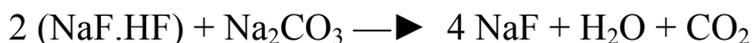
Per evitare esplosioni dovute all'accensione dell'idrogeno a contatto del sodio incandescente (la reazione è accompagnata da un forte sviluppo di calore) l'operazione va condotta come segue: in una capsula di argento immersa in un bagno di acqua fredda si versano 10 cm³ di alcol e si introducono dei pezzetti di sodio la cui superficie ossidata è stata asportata total-

mente; quando cessa la reazione (che conduce alla formazione di etilato sodico) si fa arrivare poco a poco dell'acqua e si continua ad introdurre alternativamente del sodio e dell'acqua. In questo modo il metallo viene a contatto di una soluzione concentrata di idrossido di sodio e la reazione si compie senza pericolo. Quando è stata ottenuta una quantità sufficiente di soluzione densa la si evapora sino a secchezza, fondendo poi il residuo e colandolo nella lingottiera di argento.

114. Fluoruro di sodio. - Il fluoruro di sodio NaF, sale bianco, cristallino, poco solubile in acqua si prepara neutralizzando il carbonato sodico con acido fluoridrico. In un recipiente di legno duro si fanno sciogliere ad es. 50 gr di carbonato sodico (soda Solvay) in circa 100 cm³ di acqua e nella soluzione si aggiungono a piccole porzioni, agitando con un bastoncino di legno, 65 gr di acido fluoridrico commerciale al 60%, evitando uno sviluppo troppo abbondante di anidride carbonica. In queste condizioni avviene la reazione:



che conduce alla formazione del fluoridrato o fluoruro acido di sodio. Quando è cessata la liberazione dell'anidride carbonica si aggiunge ancora una nuova quantità di soluzione di carbonato sodico per decomporre il fluoridrato:



mantenendo alla fine una debole reazione alcalina. Il fluoruro di sodio si depone come magma cristallino che si raccoglie alla pompa, si lava con un po' di acqua e si fa essiccare. Dalle acque madri per concentrazione si recuperano altre quantità di sale; esse possono del resto venir adoperate nella preparazione della criolite artificiale (vedi n. 271).

115. Cloruro sodico. - Crediamo inutile descrivere la preparazione del cloruro di sodio per via chimica, cioè neutralizzando l'acido cloridrico con soda caustica o con carbonato sodico; accenniamo invece al metodo che permette di ottenere un prodotto di grande purezza partendo da quello commerciale, il quale contiene quantità apprezzabili di solfati e di cloruri di calcio e di magnesio, dell'ossido di ferro, ecc.

Si sciolgono ad es. 200 gr di sale da cucina in 600 cm³ di acqua, si porta all'ebollizione e si aggiungono successivamente 6 gr di calce spenta allo stato di latte di calce, 2,5 gr di cloruro di bario cristallizzato sciolto in poca

acqua e dopo qualche minuto 6 gr di carbonato sodico anch'essi disciolti in poca acqua. In questo modo i sali dei metalli pesanti sono precipitati allo stato di idrossido, i solfati solubili allo stato di solfato di bario, mentre l'eccesso di sale e di cloruro di bario si trasformano in carbonati insolubili. Si agita e poi si raccolgono i precipitati su un filtro; il liquido limpido si concentra sino ad un volume di 450 cm³ e dopo raffreddamento si satura di acido cloridrico gassoso lavato e ben essiccato (vedi n. 6). Questo acido abbassa la solubilità del cloruro di sodio provocandone la deposizione; il cloruro di magnesio, ancora presente, rimane nelle acque madri per la sua maggior solubilità. Poiché l'acido cloridrico è avidamente assorbito dall'acqua, per evitare che la soluzione salina possa risalire nell'apparecchio che lo produce, si unisce il tubo adduttore del gas ad un piccolo imbuto di vetro capovolto, il quale si fa pescare per non più di 2 cm nella soluzione di cloruro di sodio. Quando la saturazione è completa, si lascia in riposo per qualche ora in un ambiente fresco, poi si allontana per decantazione il liquido sovrastante ai cristalli, che si raccolgono sopra un filtro, si lavano con alcuni cm³ di acqua distillata e si fanno essiccare in stufa.

116. Ipoclorito di sodio. - L'ipoclorito di sodio NaClO si ottiene allo stato di soluzione, assieme a cloruro sodico, con i seguenti due procedimenti:

1. Per azione del cloro sopra una soluzione diluita di idrossido o di carbonato di sodio tenuta a bassa temperatura affinché non si formi il clorato:



Si prepara quindi una soluzione a non più di 5-6% di soda caustica, oppure a non oltre il 7% di carbonato e tenendo immerso in un bagno di acqua fredda il recipiente che la contiene, vi si fa gorgogliare una lenta corrente di cloro, evitando che esso saturi completamente il composto alcalino, la cui presenza è vantaggiosa per la stabilità della soluzione.

II. Per doppia decomposizione fra una soluzione di cloruro di calce (vedi n. 168) ed una di carbonato sodico:



Si prendono ad es. 100 gr di cloruro di calce in polvere asciutta e si triturano in un mortaio di vetro o di porcellana con una piccola quantità di acqua in modo da formare una poltiglia densa, senza grumi, alla quale si aggiunge dell'acqua sempre triturando. Si lascia in riposo, si decanta il liquido e si riprende il residuo con nuova acqua tornando a decantare dopo chiarifi-

cazione. Il lavaggio del residuo si ripete ancora una volta onde portare in soluzione tutto l'ipoclorito di calcio, impiegando in totale da 1,5 a 2 l. di acqua. Le soluzioni acquose si riuniscono in un unico recipiente e si addizionano di una soluzione fredda di 200 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) in circa 1,5 l. di acqua. Dopo una buona agitazione si lascia in riposo e poi si decanta il liquido limpido che sovrasta il deposito di carbonato di calcio, il quale può venir lavato una o due volte con poca acqua, unendo le soluzioni di lavaggio al liquido precedente.

Il titolo in cloro attivo dell'ipoclorito sodico così ottenuto dipende da quello del cloruro di calce e dal volume di acqua impiegato.

117. Clorito di sodio. - I. Il clorito di sodio NaClO_2 si prepara saturando a bassa temperatura una soluzione di soda caustica con biossido di cloro (vedi n. 8):



Dalla soluzione concentrata si può separa il clorito di sodio dal clorato, più solubile, per cristallizzazione frazionata. Se la cristallizzazione è fatta a temperatura ordinaria il clorito si depone in cristalli triidrati.

II. La resa in clorito di sodio della reazione precedente è maggiore se la soluzione di soda caustica è addizionata di solfito di sodio, il quale riduce parte del clorato in clorito passando allo stato di solfato.

III. Si può anche ottenere preparando dapprima una soluzione di clorito di bario facendo gorgogliare il biossido di cloro in una sospensione acquosa di perossido di bario, meglio sotto la forma di idrato (vedi n. 3):



La soluzione, filtrata se è necessario, si concentra su bagnomaria e poi si tratta alla ebollizione con una soluzione concentrata di solfato di sodio; si filtra il solfato di bario precipitato e si fa cristallizzare il filtrato.

118. Clorato di sodio. - I metodi indicati per il clorato potassico (vedi n. 90) si applicano alla preparazione di questo sale, la cui maggior solubilità in acqua obbliga a portare la soluzione alla concentrazione di 43° Bé. (peso specifico 1,40) perché il clorato di sodio si separi allo stato cristallizzato.

119. Bromuro di sodio. - La preparazione del bromuro sodico si conduce come per l'analogo sale di potassio, prendendo ad es. 10 gr di soda cau-

stica all'alcol e 20 gr di bromo (circa 6,5 cm³); la cristallizzazione avviene bene quando la soluzione ha a caldo la densità di 1,58 (55° Bé.). Se il sale si depone ad una temperatura superiore ai 30° è anidro, a temperatura inferiore trattiene due molecole di acqua di cristallizzazione.

120. Ipobromito di sodio. - Si ottiene una soluzione di ipobromito sodico NaBrO introducendo in una soluzione di 15 gr di soda caustica in 150 cm³ di acqua, tenuta a bassa temperatura, 5 cm³ di bromo con l'aiuto di una boccia a rubinetto la cui estremità penetra nella liscivia alcalina; il bromo deve essere aggiunto goccia a goccia nel mentre si agita il liquido. Si ottiene alla fine un liquido di color giallo oro, che si può conservare per qualche tempo in luogo fresco e buio.

121. Ioduro di sodio. - I procedimenti descritti per il ioduro di potassio servono alla preparazione di questo sale, modificando opportunamente le quantità dei prodotti impiegati, così nel caso del metodo n. I la soluzione di 15 gr di idrossido di sodio all'alcol va addizionata di 50 gr circa di iodio. La cristallizzazione effettuata sopra i 40° fornisce cristalli cubici anidri, a temperatura inferiore i cristalli sono prismatici e biidrati.

122. Solfuri di sodio. - I. Il solfidrato di sodio NaHS si prepara allo stato di soluzione facendo passare dell'idrogeno solforato in una soluzione al 30% di soda caustica:



Si forma anche una certa quantità di solfuro di sodio. Si può anche inviare l'idrogeno solforato in una soluzione di solfuro sodico:



ma la trasformazione non è mai completa essendo limitata dalla reazione inversa.

II. Il solfuro sodico si può ottenere per via umida preparando dapprima il solfidrato per saturazione di una soluzione di soda caustica con idrogeno solforato ed aggiungendo in seguito un egual volume della medesima soluzione alcalina. Per via secca lo si prepara riducendo al rosso il solfato di sodio con carbone:

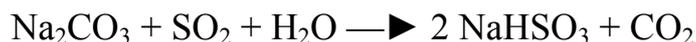


Si mescolano intimamente ad es. 100 gr di solfuro di sodio anidro con 30 gr di polvere fina di carbone di legno e si introduce la miscela in un crogiolo di ferro che dopo esser chiuso con il coperchio si riscalda al rosso vivo. L'ossido di carbonio che sfugge dal crogiolo si accende. Quando cessano le fiamme ed il contenuto del crogiolo è allo stato di fusione tranquilla lo si rovescia sopra una lastra di ferro e lo si lascia solidificare. Si rompe poi in piccoli pezzi che si fanno bollire con acqua; si filtra la soluzione onde trattenere il carbone rimasto inalterato e si concentra la soluzione sino a che per raffreddamento il solfuro si separa in cristalli. Essi contengono 9 molecole di acqua di cristallizzazione e sono molto deliquescenti.

III. Si ottengono dei polisolfuri di sodio di composizione variabile facendo sciogliere dello zolfo macinato nella soluzione del solfuro (vedi n. II) oppure riscaldando questo sale allo stato cristallizzato su bagnomaria sino a che si scioglie nella sua acqua di idratazione, aggiungendo la quantità opportuna di zolfo e continuando a riscaldare sino a che esso ha reagito e tutta l'acqua è stata allontanata. La massima quantità di zolfo che praticamente viene disciolta corrisponde al tetrasolfuro Na_2S_4 .

Un prodotto costituito prevalentemente da polisolfuri di sodio è ottenuto per via secca procedendo come è stato indicato al n. 95-III per il polisolfuro di potassio; si prendono ad es. 140 gr di soda Solvay e 100 gr di fiori di zolfo.

123. Bisolfito sodico. Il bisolfito sodico NaHSO_3 o solfato acido di sodio si ottiene facendo agire anidride solforosa su carbonato sodico in presenza di acqua:



Si fa uso dell'anidride solforosa liquefatta del commercio facendola passare allo stato gassoso o di quella preparata con i metodi indicati al n. 20. Il gas è condotto in un pallone od in una boccia di Woulf contenente del carbonato sodico cristallizzato e polverizzato sul quale si è versata tant'acqua da ricoprirlo; il tubo adduttore del gas deve pescare nell'acqua. Dapprima non si nota alcun sviluppo di anidride carbonica poiché essa reagisce con l'eccesso di soda formando bicarbonato sodico, poi lo sviluppo dell'anidride carbonica e quindi l'effervescenza si fa considerevole. Il passaggio del gas si prolunga sino a che cessa l'effervescenza ed il gas solforoso non è più assorbito. Siccome nella reazione si ha liberazione di calore, che rende meno completa la fissazione dell'anidride solforosa, si raffredda il pallone o la boccia di Woulf mediante un bagno di acqua corrente fredda. Se la soluzione di bisolfito sodico così ottenuta è sufficientemente concentrata, per ripro-

so si depongono dei cristalli prismatici anidri di bisolfito sodico.

124. Metabisolfito sodico. - Il metabisolfito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, cioè il disolfito o piro-solfito di sodio si prepara saturando con anidride solforosa una soluzione concentrata e calda di bisolfito sodico; per raffreddamento il sale si separa allo stato di cristalli bianco giallognoli, solubili in acqua, di buona stabilità all'aria. Lo si ottiene anche per azione diretta dell'anidride solforosa sul bicarbonato sodico:



La reazione si inizia inumidendo leggermente con acqua il bicarbonato sodico. Si continua a far passare l'anidride solforosa sino a che tutto questo sale si è trasformato.

125. Solfito di sodio. - Il solfito neutro di sodio Na_2SO_3 si produce neutralizzando il bisolfito con carbonato sodico:



Si parte ad es. da una soluzione di 100 gr di carbonato sodico cristallizzato in 200 cm^3 di acqua e la si divide in 2 volumi eguali. In uno si fa passare sino a rifiuto una corrente di anidride solforosa ottenendo in tal modo una soluzione di bisolfito sodico; si aggiunge allora la parte rimanente della soluzione di soda che conduce il bisolfito allo stato di solfito. Si fa in seguito bollire fortemente (è preferibile adoperare un pallone) affinché il vapor acqueo che si svolge abbondantemente impedisca il contatto dell'aria e quindi l'ossidazione del solfito. Quando la soluzione comincia a prendere un aspetto torbido si toglie il recipiente dal fuoco, lo si chiude e lo si abbandona al raffreddamento; il solfito di sodio si separa allo stato di cristalli contenenti 7 molecole di acqua.

Dalle soluzioni molto, alcaline questo sale si ottiene sotto la forma di cristalli anidri.

126. Tiosolfato sodico. - I. Il tiosolfato sodico $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, chiamato comunemente iposolfito di sodio, si ottiene facendo bollire una soluzione di solfito sodico con zolfo. Si sciolgono ad es. 100 gr di solfito di sodio cristallizzato in 500 cm^3 di acqua calda e facendo bollire si aggiungono 15 gr di zolfo macinato umettato con un po' di alcol affinché venga tosto bagnato dall'acqua ed entri subito in reazione. Quando si osserva che lo zolfo non reagisce più, si filtra e si concentra il filtrato portandolo alla densità di 1,38

(40° Bé.); per raffreddamento il tiosolfato sodico cristallizza. Poiché esso forma sovente delle soluzioni soprassature, si facilita la cristallizzazione aggiungendo al liquido alcuni cristalli del sale; la soluzione soprassatura si rapprende allora in una massa cristallina con sviluppo di calore.

II. Si ottiene anche versando lentamente una soluzione di bisolfito sodico riscaldata a 60° in una soluzione di solfuro di sodio portata alla stessa temperatura, arrestando l'introduzione del bisolfito quando tutto il solfuro alcalino è stato trasformato e quindi una goccia del liquido deposta su una cartina all'acetato di piombo non dà più macchia nera. Si concentra come è stato detto al n. 1 e si fa cristallizzare.

127. Idrosolfito di sodio. I. L'idrosolfito di sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ viene preparato decomponendo con carbonato sodico l'idrosolfito di zinco (vedi n. 216); dalla soluzione filtrata si separa l'idrosolfito di sodio precipitandolo con sale oppure con alcol, che poi si recupera per distillazione.

II. Una soluzione a circa il 10% di idrosolfito sodico si prepara facendo reagire della polvere di zinco su bisolfito sodico mantenuto a bassa temperatura in presenza di acido solforico:



Si pongono 100 gr di bisolfito sodico a 38° Bé. in un bicchiere raffreddato con ghiaccio e si aggiungono successivamente a piccole porzioni ed agitando 14 gr di polvere di zinco impastati con poca acqua e 22 gr di acido solforico a 55 Bé, avendo cura di mantenere la temperatura sotto i 10°. Si lascia poi in riposo per 30 minuti circa e si aggiungono in seguito 40 gr di carbonato sodico anidro sciolti nella quantità strettamente necessaria di acqua fredda. Si separa il precipitato bianco di carbonato di zinco contenente del solfato di sodio cristallizzato e si impiega subito la soluzione limpida dell'idrosolfito di sodio che non è molto stabile.

128. Solfossilato di sodio-formaldeide. Una soluzione di questo energetico riduttore che corrisponde alla formula $\text{NaH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ viene preparata nel modo seguente: si introducono 52 gr di polvere di zinco in 155 gr di bisolfito sodico a 38° Bé. agitando energicamente e mantenendo la temperatura non oltre i 15°; dopo circa un'ora si aggiungono 40 gr di formalina al 40% (soluzione acquosa di aldeide formica) e si riscalda a circa 90° aggiungendo di tanto in tanto un po' di carbonato sodico onde mantenere una leggera reazione alcalina. Quando cessa lo sviluppo di idrogeno la reazione è terminata; separando per filtrazione il precipitato formatosi si ottiene una soluzione contenente circa il 30% di solfossilato di sodio-formaldeide, che

può essere conservata per qualche giorno se tenuta in un recipiente chiuso ed in luogo fresco. Per evaporazione nel vuoto sino a cristallizzazione si ottiene il prodotto solido come polvere cristallina bianca.

129. Solfato di sodio. I. Il solfato di sodio Na_2SO_4 si trova facilmente in commercio allo stato di cristalli monoclini voluminosi od in minuti cristalli aghiformi oppure allo stato anidro. Lo si ottiene di solito come residuo della fabbricazione dell'acido cloridrico per trattamento del cloruro di sodio con acido solforico. Il prodotto ricavato nella preparazione in laboratorio (vedi il. 6) contiene sempre del bisolfato di sodio e dell'acido solforico allo stato libero; lo si scioglie in acqua e lo si addiziona di carbonato sodico sino a reazione neutra. Si concentra poi la soluzione sino a che sulla superficie comincia a formarsi una pellicola solida; si lascia allora raffreddare ed il solfato di sodio si depona in cristalli contenenti 10 molecole di acqua di cristallizzazione. Essi vanno fatti asciugare rapidamente perché sfioriscono all'aria.

Il sale anidro si ottiene facendo cristallizzare sopra i 34° oppure riscaldando il sale idrato che si scioglie dapprima nella sua acqua di cristallizzazione dando una soluzione soprassatura (questa si conserva a lungo in una bottiglia chiusa lasciata in quiete, mentre se viene addizionata di un cristallino di solfato sodico lo stato di equilibrio metastabile viene rotto e tutto il liquido solidifica immediatamente con sviluppo di calore); continuando il riscaldamento l'acqua evapora ed il sale entra in fusione.

II. Il solfato di sodio si ottiene ancora neutralizzando una soluzione concentrata di carbonato sodico con la quantità strettamente necessaria di acido solforico di media concentrazione (nell'industria si impiega acido di ricupero) che va aggiunto a piccole porzioni per moderare l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica. La soluzione si evapora poi sino a pellicola.

130. Nitrito sodico. - Il metodo descritto per il nitrito di potassio (vedi n. 99) si applica egualmente alla preparazione di questo sale. La riduzione del nitrato sodico avviene bene anche con il solfito od il bisolfito di sodio:



Si mescolano ad es. 50 gr di solfito di sodio anidro con 34 gr di nitrato sodico essiccato preventivamente in stufa a 100° - 105° e la miscela si riscalda in una capsula sino a fusione tranquilla; dopo raffreddamento si polverizza la massa solidificatasi, la si fa bollire con circa 150 cm^3 di alcol di 95° , si filtra, si distilla l'alcol ed il residuo formato dal nitrito di sodio si fa

cristallizzare dall'acqua.

131. Nitrato sodico. - I. Il prodotto commerciale adoperato come concime ha di solito una purezza sufficiente per la maggior parte delle applicazioni; volendolo purificare se ne prendono ad es. 200 gr e si sciolgono a caldo in egual peso di acqua, filtrando sopra un filtro a pieghe se la soluzione non è ben limpida; la filtrazione deve farsi a caldo poiché la soluzione è satura. Il filtrato per raffreddamento abbandona dei cristalli di nitrato sodico che si raccolgono, si lavano con circa 25 cm³ di acqua e si sciolgono all'ebollizione in circa 100 cm³ di acqua addizionata di 5-6 cm³ di acido nitrico; raffreddando ed agitando si ottiene il nitrato sodico in cristalli molto fini che si raccolgono, si lavano con poca acqua e si fanno asciugare all'aria.

II. Nitrato sodico puro si ottiene neutralizzando il carbonato sodico con acido nitrico preso nella quantità occorrente ed introdotto a piccole porzioni; la soluzione si concentra sino a cristallizzazione.

132. Ipsolfito di sodio. - Si prepara questo sale trattando con carbonato o solfato di sodio l'ipofosfito di bario ottenuto nel modo indicato al n. 46:



Si lascia depositare il precipitato del sale di bario, si filtra e si concentra il filtrato su bagnomaria a 50° per evitare la sua decomposizione. Il prodotto si purifica facendo ricristallizzare dall'alcol di 95°.

133. Fosfato monosodico. - L'ortofosfato di sodio primario NaH₂PO₄ si ottiene aggiungendo ad una soluzione bollente di fosfato bisodico (vedi n. 134) dell'acido fosforico oppure dell'acido nitrico:



Alla soluzione si aggiunge dell'alcol, che determina la separazione del fosfato monosodico in cristalli monoidrati assai solubili in acqua.

134. Fosfato bisodico. - I. Si ottiene il fosfato bisodico Na₂HPO₄ neutralizzando con carbonato sodico l'acido fosforico (vedi n. 49):



Si introducono 100 gr di acido fosforico al 50% in una capsula di por-

cellana assieme a 100 cm³ di acqua e riscaldando alla ebollizione si aggiungono a piccole porzioni 48 gr di carbonato sodico secco; si filtra se occorre e si concentra sino a raggiungere la densità di 1,21 (25° Bé.). Per raffreddamento il sale si depone in cristalli contenenti 12 molecole di acqua di cristallizzazione (se essi si formano da soluzioni mantenute sopra i 33° ne contengono solo 7 molecole).

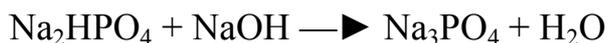
I. Si può partire dal fosfato monocalcico (vedi n. 179) trattando la sua soluzione bollente con carbonato sodico sino a reazione alcalina:



Poiché la soluzione del fosfato monocalcico contiene sovente dell'acido solforico libero si produce del solfato di sodio, il quale si scioglie assieme al fosfato bisodico. Si filtra il fosfato tricalcico formatosi, si lava il residuo con acqua unendo le acque di lavaggio al filtrato (il lavaggio è alquanto lungo per lo stato gelatinoso del fosfato tricalcico). Il liquido è successivamente concentrato sino a 22° Bé. (d. 1,18) e lasciato raffreddare; i cristalli di fosfato bisodico così ottenuti sono abbastanza puri. Spingendo la concentrazione sino a 25° Bé. la quantità di cristalli che si depositano è più grande ma essi sono meno puri ed ancor meno lo sono quelli che si ottengono concentrando ulteriormente le acque madri. Si purificano sciogliendoli in poca acqua bollente e facendoli ricristallizzare sopra i 33°.

135. Fosfato sodico ammonico. - Corrisponde alla formula $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e tuttora viene indicato con l'antico nome di « sale di fosforo ». Lo si prepara sciogliendo in 200 cm³ di acqua bollente 120 gr di fosfato bisodico e 20 gr di cloruro ammonico; la soluzione, filtrata a caldo, se non è limpida, si lascia cristallizzare. I cristalli del sale doppio si privano del cloruro di sodio che possono trattenere facendoli nuovamente cristallizzare dall'acqua alla quale si aggiunge un po' di ammoniaca.

136. Fosfato trisodico. - Il fosfato terziario di sodio Na_3PO_4 si ottiene per azione della soda caustica sul fosfato bisodico:



Si prendono ad es. 90 gr del fosfato secondario cristallizzato puro e si sciolgono in 100 cm³ di acqua bollente; nella soluzione mantenuta all'ebollizione si introducono 10 gr di soda caustica all'alcol sciolta in poca acqua. Si filtra a caldo se è necessario e si fa cristallizzare; i cristalli si asciugano a bassa temperatura per evitare che perdano una parte delle loro 12 molecole

di acqua di idratazione.

137. Metafosfato sodico. - Il composto corrispondente alla formula NaPO_3 non ha importanza tecnica a differenza dei suoi polimeri, fra cui l'esa-metafosfato ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), il quale prende origine quando il monomero è mantenuto per un tempo sufficiente a temperatura elevata. Questo prodotto si ottiene:

I. Calcinando a $600^\circ\text{-}620^\circ$ l'ortofosfato monosodico e raffreddando poi rapidamente la massa fusa:



Il prodotto addizionato di una piccola quantità di acqua assume una struttura cristallina.

II. Riscaldando il fosfato sodico ammonico (vedi n. 135) si elimina dapprima l'acqua di cristallizzazione, poi l'ammoniaca:



e si forma in un primo tempo il pirofosfato sodico che per ulteriore riscaldamento si trasforma in metafosfato; si ottiene ad alta temperatura un liquido abbastanza fluido, che per raffreddamento si rapprende in un vetro incolore.

138. Pirofosfato di Sodio. - I. Il pirofosfato acido di sodio $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ si ottiene per riscaldamento dell'ortofosfato monosodico ad una temperatura mantenuta rigorosamente fra 225° e 250° :



Sciogliendo in acqua il prodotto raffreddato e lasciando cristallizzare si ha il sale in cristalli incolori; la loro soluzione acquosa ha reazione neutra all'arancio di metile ma acida alla fenolftaleina.

II. Il pirofosfato neutro di sodio $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, si ottiene riscaldando a 300° l'ortofosfato bisodico:



Il fosfato bisodico sotto l'azione del calore si scioglie dapprima nella sua acqua di cristallizzazione, poi diventa anidro e successivamente fonde in una massa limpida, la quale si cola sopra una lastra di ferro, si lascia raf-

freddare, si polverizza e si scioglie in acqua bollente. La soluzione concentrata sino a 25° Bé. abbandona per raffreddamento il sale allo stato di prismi romboidali contenenti 12 molecole di acqua di cristallizzazione. La sua soluzione ha reazione alcalina verso entrambi gli indicatori citati al n. I.

139. Perfosfato sodico. - Il prodotto indicato con questo nome ed usato in sostituzione del perborato di sodio è un ossipirofosfato di sodio $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_8$; lo si ottiene aggiungendo 40 cm³ di acqua ossigenata al 30% a 75 gr di piro-solfato sodico cristallizzato; si evapora poi sino a secchezza nel vuoto oppure su acido solforico concentrato alla temperatura ordinaria. Il prodotto secco si polverizza e si conserva in recipienti chiusi.

140. Arsenito di sodio. - Si ottiene facendo bollire una soluzione di soda caustica o carbonata con anidride arseniosa:



Si prendono ad es. 100 gr di anidride arseniosa in polvere e si aggiungono poco a poco ad una soluzione bollente di 200 gr di carbonato sodico in 500 cm³ di acqua; si continua a far bollire sino a che tutta l'anidride arseniosa è stata disciolta, poi si concentra sino a cristallizzazione, la quale è favorita dalla addizione di alcol. Il prodotto risultante contiene quantità variabili di arsenito mono e bisodico e di carbonato di sodio inalterato.

141. Arseniato di Sodio. - Con questo nome si indica comunemente l'arseniato bisodico $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ che può essere preparato per via secca o per via umida.

I. Con il primo metodo si riscalda al rosso in un crogiolo di terra refrattaria, che si tiene chiuso, una miscela formata da 58 gr di anidride arseniosa e 100 gr di nitrato sodico; la massa fusa si riprende con acqua, si addiziona di carbonato sodico per neutralizzare l'acido arsenico libero, si concentra sino a raggiungere la densità 1,33 (36° Bé.) e si fa cristallizzare ad una temperatura compresa fra 15° e 20°.

II. Applicando il processo per via umida si ossida dapprima l'anidride arseniosa in acido arsenico mediante acido nitrico (vedi n. 56), poi si salifica questo acido con carbonato sodico aggiunto in leggero eccesso. La soluzione, filtrata se è necessario, si concentra sino alla densità sopracitata e si fa cristallizzare.

142. Solfoantimoniato sodico. - I. Chiamato anche « sale di Schlippe » questo composto della formula $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ si ottiene sciogliendo il tri-

solfuro di antimonio amorfo (vedi n. 62) in una soluzione concentrata di polisolfuro di sodio:



La soluzione fornisce per raffreddamento dei cristalli tetraedrici giallognoli.

IL Si applica anche il processo per via secca fondendo in un crogiuolo una miscela di 300 gr di trisolfuro di antimonio naturale e 100 gr di zolfo macinato, polverizzando il prodotto e facendolo bollire con 200 gr di solfuro di sodio cristallizzato sciolti in un l. di acqua; dopo filtrazione si concentra e si fa cristallizzare.

143. Tetraborato sodico. - Il tetraborato sodico, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o borace si prepara in laboratorio neutralizzando con soda una soluzione di acido borico:



Ad es. si sciolgono a caldo 150 gr di acido borico in 250 cm³ di acqua e si aggiungano 50 gr di carbonato sodico anidro (o la quantità corrispondente del sale cristallizzato) sciolti in 150 cm³ di acqua; quando cessa lo sviluppo di anidride carbonica si concentra sino alla densità 1.18 (22° Bé.) e si lascia cristallizzare. Se la concentrazione viene spinta sino a raggiungere la densità 1,26 (30° Bé.) e si mantiene la temperatura oltre i 60° i cristalli assumono la forma ottaedrica e sono pentaidrati.

Le due forme cristalline di borace sottoposte all'azione del calore subiscono la fusione acquosa, poi rigonfiano fortemente disidratandosi e dando origine ad una massa spugnosa bianca, il così detto « borace usto ». Continuando a riscaldare a più alta temperatura fondono in un liquido trasparente che a freddo si solidifica in massa vetrosa.

144. Perborato sodico. - I. Il perborato di sodio NaBO_3 (permetaborato sodico) si può ottenere mescolando 100 gr di acido borico cristallizzato con 130 gr di perossido di sodio in circa 2 l. di acqua ghiacciata:



aggiungendo poco a poco dell'acido solforico per neutralizzare l'idrossido di sodio messo in libertà, avendo cura di mantenere la temperatura sotto i 10°. Il perborato si depone come polvere cristallina bianca.

II. Lo si ottiene anche per ossidazione elettrolitica effettuata a 0° di una soluzione contenente 90 gr di bicarbonato sodico e 33 gr di borace per 1. oppure 120 gr di bicarbonato sodico e 30 gr di acido borico sempre per 1. Si aggiunge una piccola quantità di bicromato potassico, circa 0,05%, per diminuire le perdite del persale dovute all'idrogeno che si libera al catodo.

145. Carbonato sodico. - I. Ci limitiamo ad indicare in qual modo può essere riprodotto in laboratorio il processo Solvay applicato nell'industria. Si prepara una soluzione di cloruro sodico agitando 50-60 gr di sale da cucina raffinato con 150 cm³ di acqua prolungando l'agitazione per qualche ora; la soluzione, eventualmente filtrata, si introduce in un pallone di vetro e si addiziona di 80 cm³ di ammoniaca concentrata, poi vi si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica. Dopo qualche tempo incomincia a separarsi del bicarbonato sodico:



Quando la massa è diventata alquanto pastosa, si sospende la corrente di anidride carbonica e si raccoglie il bicarbonato sodico filtrando alla pompa, lo si lava una volta con poca acqua, poi lo si introduce in una capsula che si riscalda dapprima con una piccola fiamma poi più forte onde trasformare il bicarbonato sodico nel carbonato:



e volatizzare il cloruro ammonico trattenuto. La formazione del bicarbonato di sodio è più rapida se durante il passaggio dell'anidride carbonica si mantiene nel pallone una certa pressione.

Il II carbonato sodico si ottiene anche riscaldando in una capsula posta sopra un bagno di sabbia del bicarbonato di sodio puro e secco; si riscalda dapprima lentamente a 230° poi si porta la temperatura a 300° (non oltre) mantenendola per circa mezz'ora.

III. La soda Solvay del commercio pur avendo un titolo elevato contiene piccole quantità di cloruri; volendola ancora purificare la si scioglie a caldo in circa 2,5 volte il suo peso di acqua, poi si raffredda rapidamente immergendo il recipiente in acqua fredda ed agitando vigorosamente. Si raccoglie la poltiglia cristallina alla pompa, si torna a scioglierla in poca acqua e si ripete la cristallizzazione. Alcuni cristalli sciolti in acido nitrico diluito non debbono dare alcun intorbidamento quando vi si aggiunse del nitrato di argento.

IV. Volendo preparare la soda cristallizzata Na₂CO₃.10H₂O in cristalli

voluminosi si scioglie questa in acqua calda in modo da avere una soluzione della densità 1,23 (28° Bé.) che si pone in un cristallizzatore; si copre questo e si lascia raffreddare lentamente.

146. Carbonato sodico-potassico. - I. È una miscela di carbonato sodico e di carbonato potassico preparata di solito con 10 p. del primo sale per 13 p. del secondo, presi entrambi allo stato di polvere anidra.

II. Lo si può ottenere anche calcinando al rosso del tartrato sodico-potassico, riprendendo con acqua il residuo carbonioso, filtrando ed evaporando sino a siccità la soluzione limpida.

147. Bicarbonato sodico. - La preparazione di questo sale per azione di anidride carbonica sopra una soluzione ammoniacale di cloruro di sodio costituisce la prima fase del processo-Solvay ed è stata descritta al n. precedente. Accenniamo alla preparazione partendo dal carbonato sodico. Si impiega a tale scopo una colonna di Fresenius nella cui strozzatura si pone un po' di lana di vetro e su questa della soda cristallizzata senza comprimerla troppo; si fa arrivare dal basso una corrente di anidride carbonica lavata (vedi n. 74) la quale trasforma poco a poco il carbonato sodico in bicarbonato:



L'acqua di cristallizzazione eccedente cola nel piede della colonna trascinando i sali estranei. Si osserva che i cristalli di soda diventano lentamente opachi ma conservano la loro forma benché il bicarbonato sodico cristallizzi in un altro sistema (pseudomorfismo per epigenesi). Quando l'anidride carbonica non è più assorbita ed i cristalli sono opachi anche nella parte centrale l'operazione è terminata; si toglie il bicarbonato di sodio e lo si essicca all'aria.

II. Si può ancora ottenerlo allo stato di polvere cristallina facendo passare sino a saturazione dell'anidride carbonica in una soluzione concentrata di carbonato sodico mantenuta a 25°-30°. La poltiglia di bicarbonato sodico si raccoglie alla pompa, si lava con un po' di acqua fredda e si asciuga.

148. Nitroprussiato sodico. - Questo composto della formula $\text{Na}_2\text{FeCy}_5\text{NO}$ è il sale più importante dell'acido nitroferrocianidrico o nitroprussico e si prepara per azione dell'acido nitrico sul ferrocianuro potassico:



e successiva neutralizzazione dell'acido nitroprussico con carbonato sodico.

Si riscaldano in un pallone su un bagno di sabbia 56 gr di ferrocianuro potassico polverizzato con 60 gr di acido nitrico diluito con egual volume di acqua; il riscaldamento si prolunga sino a che una goccia del liquido non dà più un precipitato blu quando viene introdotta in una soluzione di solfato ferroso. Il liquido risultante viene alcalinizzato leggermente con del carbonato di sodio. Dopo riposo e raffreddamento completo si filtra e si evapora il filtrato sino a metà volume; per raffreddamento si depone del nitrato di potassio, il quale si separa e si lava con un po' di alcol caldo, aggiungendo la soluzione alcolica al filtrato. Si torna a concentrare sin quasi a secchezza; si riprende più volte il residuo denso con alcol di 30°, si riuniscono le diverse soluzioni alcoliche e si distilla la maggior parte dell'alcol. Per raffreddamento il nitroprussiato di sodio si depone in piccoli cristalli prismatici di color rosso rubino contenenti due molecole di acqua di cristallizzazione.

149. Silicato di sodio. - Come è noto il silicato di sodio o vetro solubile di soda non ha una composizione definita ma risulta costituito da una miscela dei sali di sodio di vari acidi silicici.

I. Lo si prepara per fusione di una miscela intima di silice (quarzo macinato, sabbia silicea, farina fossile bianca, ecc.) con della soda Solvay, Ad es. si mescolano 110 gr di carbonato sodico secco con 45 p. di farina fossile e si introduce la miscela in un crogiolo di terra refrattaria o di nichel, che poi si riscalda al rosso vivo per alcune ore sino a raggiungere con la fusione la combinazione delle sostanze reagenti. Si versa allora la massa sopra una lastra di ferro e dopo raffreddamento la si frantuma e la si polverizza. La polvere fatta bollire per lungo tempo con acqua fornisce una soluzione di silicato di sodio. Se è stato adoperato un crogiolo di terra refrattaria il prodotto contiene dell'allumina, poiché il caolino del crogiolo viene intaccato.

II. Nel processo per via umida che conduce ad un silicato di sodio alcalino si fa bollire la silice amorfa con una soluzione di soda caustica; se si lavora alla temperatura ordinaria conviene impiegare silice gelatinosa (vedi n. 84) e se questa è stata preparata di recente e non ha subito alcuna trasformazione provocata dal calore o da altre cause di disidratazione la si può portare in soluzione mediante carbonato sodico. Impiegando una molecola di silice ed una di carbonato sodico o di Na_2SiF_6 si ottiene neutralizzando con acido fluosiliceo soda caustica si ottiene il così detto metasilicato di sodio Na_2SiO_3 ; la soluzione concentrata ed abbandonata al raffreddamento lascia depositare il sale allo stato di cristalli idratati.

150. Fluosilicato di sodio. I. Il fluosilicato di sodio Na_2SiF_6 si ottiene

neutralizzando con acido fluosilicico (vedi u. 83) una soluzione concentrata di carbonato sodico.

II. Si può anche far gorgogliare, con le prescrizioni indicate per l'acido fluosilicico (vedi n. 83), del fluoruro di silicio in una soluzione diluita di carbonato sodico sino a che questo sale è tutto decomposto; si separa poi la silice gelatinosa e si concentra il liquido limpido sino a cristallizzazione.

151. Amalgama di ammonio. - Per la preparazione dell'amalgama di ammonio si parte da quella di sodio (vedi n. 112), preferibilmente da quella che contiene non più del 2-3% di sodio affinché la reazione non avvenga troppo rapidamente. Si presenta come una massa voluminosa, pastosa con aspetto metallico. Ad es. in un grosso tubo da saggi si pongono 2 cm³ dell'amalgama di sodio e vi si aggiungono 3 cm³ di una soluzione satura a freddo di cloruro ammonico; chiudendo il tubo da saggi ed agitando si forma l'amalgama di ammonio, la quale riempie tutto il tubo ed anche trabocca fuori.

152. Fluoruro di ammonio. - Si prepara neutralizzando l'acido fluoridrico con ammoniaca. Ad es. si introducono in un recipiente di legno o di piombo 100 cm³ di ammoniaca della densità 0,92 e vi si aggiungono poco a poco agitando 100 cm³ di acido fluoridrico al 50%; prende origine il fluoridrato di ammonio:



che può essere separato allo stato cristallino concentrando la soluzione a mite calore. Alla soluzione si aggiungono ancora 100 cm³ di ammoniaca e si fa evaporare sino a cristallizzazione, introducendo ancora di tanto in tanto delle piccole quantità di altra ammoniaca. Per raffreddamento il fluoruro di ammonio si depone in cristallini incolori deliquescenti. Entrambi questi fluoruri, ma specialmente il fluoridrato, intaccano il vetro.

153. Cloruro di ammonio. - I. Il cloruro ammonico o sale ammoniaco NH₄Cl si ricupera come sottoprodotto nella fabbricazione della soda Solvay evaporando sino a cristallizzazione la soluzione che rimane dopo la separazione del bicarbonato sodico (vedi n. 145); il prodotto si purifica per sublimazione. A tale scopo, trattandosi di piccoli quantitativi, si pone un po' di sale greggio in una ciotola di argilla su cui se ne sovrappone un'altra di egual diametro, chiudendo la giunta con dell'argilla o del gesso. Riscaldando con moderazione il cloruro ammonico volatizza e si raccoglie nella parte più alta della ciotola superiore.

II. Il sale ammoniaco del commercio ottenuto neutralizzando con acido cloridrico l'ammoniaca proveniente dalle acque di lavaggio del gas illuminante contiene delle sostanze estranee molte delle quali sono di natura organica; lo si purifica per sublimazione o meglio distruggendole con acido nitrico concentrato. Ad es. si pongono in una capsula di porcellana 100 gr di cloruro ammonico greggio e vi si aggiungono 100 cm³ di acqua e 8 cm³ di acido nitrico concentrato. Si la bollire sostituendo l'acqua man mano che evapora. Lasciando raffreddare il cloruro ammonico cristallizza; le acque madri per ulteriore concentrazione forniscono altro sale, che si può purificare con una nuova cristallizzazione.

III. Nel laboratorio si prepara il cloruro ammonico saturando semplicemente dell'acido cloridrico con ammoniaca, evaporando la soluzione sino alla densità 1,08 (12° Bé.) e facendo cristallizzare per raffreddamento.

IV. Si può anche ottenerlo decomponendo a caldo una soluzione di solfato ammonico con una di cloruro sodico; evaporando si separa dapprima il solfato di sodio meno solubile poi il sale ammoniaco, il quale contenendo dei sali di sodio va purificato per sublimazione.

154. Bromuro di ammonio. - Si ottiene il bromuro di ammonio NH₄Br lasciando cadere poco a poco del bromo in ammoniaca sino a che il liquido assume una colorazione gialla persistente; lo si decolora aggiungendo alcune gocce di ammoniaca, poi si concentra sino a 30° Bé. e si lascia cristallizzare.

155. Ioduro ammonico. - Si decompone il ioduro ferroso-ferrico con carbonato di ammonio procedendo come è stato indicato per l'analogo sale di potassio (vedi n. 93); si concentra sino a consistenza sciropposa aggiungendo di tanto in tanto un po' di ammoniaca per sostituire quella che volatilizza.

156. Solfuri di ammonio. - I. Il solfidrato di ammonio si ottiene allo stato di soluzione saturando con idrogeno solforato una soluzione acquosa di ammoniaca:



Volendolo avere allo stato di cristalli incolori si satura con idrogeno solforato secco una soluzione di ammoniaca gassosa secca in alcol assoluto.

II. Il solfuro di ammonio si ottiene aggiungendo alla soluzione del solfidrato preparato nel modo indicato un volume di soluzione di ammoniaca eguale a quella fatta reagire con l'acido solfidrico.

III. Le soluzioni di solfidrato e di solfuro ammonico si alterano a contatto dell'aria; si formano poco a poco dei polisolfuri di colore giallo, i quali alla loro volta si trasformano in tiosolfato di ammonio con liberazione di zolfo. Il « solfuro di ammonio giallo » si ottiene rapidamente lasciando il solfidrato od il solfuro a contatto di fiori di zolfo in eccesso.

157. Solfato di ammonio. I. Il prodotto commerciale proveniente dalla fissazione in acido solforico dell'ammoniaca ricuperata nella distillazione secca del carbone fossile è meno puro di quello preparato mediante ammoniaca sintetica; entrambi contengono sovente dell'acido solforico allo stato libero. Volendoli purificare si sciolgono in poco più del peso di acqua bollente, si filtra se è necessario, si aggiunge ammoniaca sino a reazione nettamente alcalina e poi si raffredda rapidamente sotto agitazione; il solfato di ammonio si separa in piccoli cristalli bianchi che si raccolgono alla pompa, si lavano con un po' di acqua fredda e si fanno asciugare.

II. Volendolo preparare in laboratorio si neutralizza una soluzione concentrata di ammoniaca con acido solforico aggiunto poco per volta; la soluzione si concentra sino a raggiungere la densità di 1,24; poi si lascia cristallizzare.

158. Nitrito di ammonio. - I. Il nitrito di ammonio NH_4NO_2 viene preparato inviando una miscela equimolecolare di ossido e di biossido di azoto (anidride nitrosa) su carbonato ammonico polverizzato; per separarlo dal nitrato di ammonio che ha pure preso origine si scioglie il prodotto della reazione, la quale avviene molto lentamente, in alcol e si precipita il nitrito di ammonio con etere solforico.

II. Può aversi anche facendo avvenire la doppia sostituzione fra nitrito di argento (vedi n. 229) e cloruro ammonico presi entrambi in soluzione concentrata; dopo separazione del cloruro di argento precipitato si concentra la soluzione a bassa temperatura allo scopo di evitare la sua decomposizione (vedi n. 29-11).

159. Nitrato di ammonio. - I. Lo si ottiene saturando l'acido nitrico con ammoniaca impiegata allo stato gassoso oppure con carbonato ammonico; la soluzione concentrata sino ad avere la densità 1,30 abbandona per raffreddamento del nitrato di ammonio in grossi cristalli. Durante la concentrazione è necessario aggiungere di tanto in tanto dell'ammoniaca altrimenti tende a separarsi il nitrato acido $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$.

II. Si può preparare altresì dal nitrato di calcio (vedi n. 176) oppure dal nitrato di bario (vedi n. 197) per decomposizione con carbonato o solfato ammonico; dopo separazione del precipitato che si è formato si concentra

la soluzione del nitrato ammonico procedendo nel modo anzidetto.

160. Fosfato di ammonio. - Il prodotto commerciale indicato con questo nome è il fosfato biammonico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, che si prepara neutralizzando l'acido fosforico in soluzione concentrata con ammoniaca; questa va impiegata in leggero eccesso sulla quantità teorica. Il calore sviluppato nella neutralizzazione riscalda fortemente il liquido. Per raffreddamento si separa il fosfato ammonico, i cui cristalli vengono essiccati rapidamente perché sfioriscono all'aria. Dalle acque madri si ricupera per concentrazione una nuova quantità di cristalli; durante l'evaporazione la soluzione tende a diventare acida per cui è necessario aggiungere tratto tratto dell'ammoniaca per mantenere il liquido leggermente alcalino.

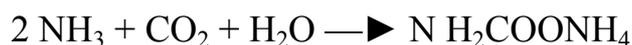
161. Carbonato di ammonio. - 1. Il carbonato di ammonio del commercio, chiamato anche sesquicarbonato di ammonio, è una miscela di bicarbonato e di carbammato di ammonio:



Viene preparato riscaldando fortemente una mescolanza di solfato o di cloruro ammonico con carbonato di calcio in polvere; si introduce la miscela in una storta di ghisa o di vetro poco fusibile, il cui collo lungo si fa penetrare in un pallone della capacità di 500 cm^3 immerso in un bagno di acqua fredda. Riscaldando fortemente avviene la reazione di doppia sostituzione:



ma alla temperatura elevata esistente nella storta il carbonato di ammonio è decomposto in ammoniaca, anidride carbonica e acqua; per raffreddamento queste tre sostanze reagiscono secondo le equazioni seguenti:



per cui si formano contemporaneamente il bicarbonato ed il carbammato di ammonio. La miscela di questi due prodotti si condensa nel pallone come massa bianca cristallina, che va conservata in recipienti chiusi perché a contatto dell'aria perde ammoniaca.

II. Sciogliendo il prodotto sublimato in ammoniaca concentrata e facen-

do cristallizzare si ottiene una sostanza bianca cristallina che non contiene più carbammato ammonico poiché questo si trasforma in bicarbonato di ammonio:



che con l'eccesso di ammoniaca passa allo stato di carbonato neutro.

162. Tiocianato ammonico. Chiamato comunemente solfocianato o solfocianuro di ammonio questo composto si prepara facendo agire solfuro di carbonio con ammoniaca; si formano del tiocarbonato e del tiocarbammato di ammonio che poi a caldo si scindono in idrogeno solforato ed in tiourea e questa per trasposizione intramolecolare dà origine al tiocianato di ammonio:



La reazione si fa avvenire praticamente sotto pressione, ma si può realizzare alla pressione ordinaria procedendo come segue.

In un pallone da 1 l. si introducono 100 cm³ di solfuro di carbonio, 300 cm³ di ammoniaca della densità 0,912 (4 p. di ammoniaca concentrata ed 1 p. di acqua) e 230 cm³ di alcol di 95%, si agita ben bene, poi si chiude il pallone con un tappo e lo si pone per una settimana in un ambiente tiepido, agitandolo a più riprese ogni giorno. Dopo questo tempo la maggior parte del solfuro di carbonio ha reagito; si elimina quello rimasto inalterato per distillazione su bagnomaria ed il liquido, versato in una capsula, si fa evaporare su bagnomaria sino a formazione di una pellicola superficiale. Per raffreddamento si forma una massa semisolida che si tritura agitandola con un bastoncino di vetro. Viene lavata con un po' di alcol e poi lasciata asciugare all'aria. La si purifica facendola ricristallizzare dall'alcol.

163. Ossido di calcio. Costituisce la calce viva del commercio, la cui varietà denominata « calce grassa » è quella di miglior qualità. Nei laboratori chimici si prepara il prodotto puro calcinando a temperatura elevata, sopra i 1000°, dei rottami di marmo bianco oppure il carbonato di calcio precipitato; si possono pure decomporre con il calore alcuni sali di calcio, quali il nitrato, il tartrato, l'ossalato, ecc. La calcinazione si effettua in un crogiolo non perfettamente chiuso e va prolungata sino a che il prodotto è interamente decomposto; nel caso che la materia prima sia il marmo od il carbonato di calcio non si deve avere alcuna effervescenza quando un po' dell'ossido di calcio è trattato con acido cloridrico diluito. La calce viva va

tenuta in un recipiente chiuso per evitare che assorba umidità e anidride carbonica dall'aria.

164. Idrossido di calcio. - I. L'idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o calce spenta si ottiene come è noto versando dell'acqua sulla calce viva. Se sui pezzi di questa viene versata in piccolo getto dell'acqua in quantità presso a poco eguale alla metà del loro peso, la massa rigonfia riscaldandosi fortemente e con l'evaporazione spontanea dell'acqua eccedente si trasforma in una polvere bianca, assai fina, leggera che è appunto costituita dall'idrossido di calcio e forma la « calce spenta ». La si setaccia rapidamente e la si racchiude in recipienti chiusi, perché assorbe con facilità l'anidride carbonica atmosferica.

Se si versa acqua in quantità maggiore l'idratazione della calce viva avviene più lentamente e l'idrossido di calcio si presenta in polvere molto umida od anche allo stato di pasta molle omogenea, il così detto « grassello ».

Se si spappola la calce spenta in acqua si ottiene il « latte di calce » che si chiarifica per riposo; la parte limpida costituisce l' « acqua di calce », che è una soluzione satura di idrossido di calcio (gr 1,285 circa per l.); va anch'essa conservata in flaconi ben chiusi. Quando si parte da calce viva ordinaria e anche da quella ottenuta dal marmo per averla più pura, si ripete il trattamento con acqua (distillata) gettando via le soluzioni che contengono le impurità più solubili dell'idrossido di calcio e si tiene solo quella che si ha dopo 2-3 lavaggi.

165. Calce sodata. - Si dà questo nome ad una miscela molto intima di calce spenta e di idrossido di sodio, la quale viene preparata addizionando 80 gr di calce viva pura con una soluzione calda di 20 gr di soda balistica in 60 cm^3 di acqua; la miscela si riscalda poi per scacciare l'acqua e quando è secca, si lascia raffreddare al riparo dall'aria, si rompe in piccoli pezzi, che si tengono in vasi di vetro ben chiusi.

166. Fluoruro di calcio. - Si trova in natura nella fluorite; si prepara artificialmente trattando una soluzione di cloruro di calcio con una soluzione di fluoruro di sodio, oppure aggiungendo poco a poco del carbonato di calcio a dell'acido fluoridrico:



Ad es. si prendono 100 gr di carbonato di calcio precipitato e circa 80 gr di acido fluoridrico al 50%; il fluoruro di calcio si ottiene in tal modo allo

stato di polvere bianca granulosa.

167. Cloruro di calcio. - I. Il sale cristallizzato $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ si prepara introducendo del carbonato di calcio oppure della calce spenta (il primo a piccole porzioni per volta) in acido cloridrico diluito (1 volume di acido concentrato e 5-6 volumi di acqua) sino a che cessano di sciogliersi; dopo eventuale filtrazione si concentra il liquido sino a che possiede alla ebollizione la densità di 1,38 (40° Bé.) in estate, di 1,53 (50° Bé.) in inverno. Per raffreddamento si separano dei cristalli prismatici voluminosi, molto deliquescenti. Poiché il cloruro di calcio tende a formare delle soluzioni sopra sature, conviene provocare la cristallizzazione aggiungendo alla soluzione qualche cristallino ottenuto in precedenza.

Volendo avere un prodotto più puro alla soluzione si aggiunge una piccola quantità di calce spenta, poi vi si fa passare una corrente di idrogeno solforato; dopo riposo per 24 ore si filtra, si neutralizza esattamente il filtrato con acido cloridrico e si concentra come è stato detto.

II. Il residuo della preparazione dell'ammoniaca dal cloruro di ammonio e dalla calce (vedi n. 30-11) contiene del cloruro di calcio; lo si scioglie in acqua e si concentra la soluzione. Parimenti questo sale costituisce il residuo della preparazione dell'anidride carbonica mediante il marmo e l'acido cloridrico (vedi n. 74-1).

III. Il cloruro di calcio « secco o spugnoso », adoperato come disidratante particolarmente nell'essiccamento dei gas, si prepara tirando a secco in una marmitta di ferro una soluzione concentrata di cloruro di calcio; a 180°, punto di ebollizione della soluzione satura, il sale comincia a depositarsi ma si continua a riscaldare sino ad ottenere tutta la massa allo stato solido, arrestando quando si nota un principio di fusione. Dopo raffreddamento si stacca il prodotto, lo si frantuma e lo si chiude tosto in un flacone. Corrisponde presso a poco alla formula $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ma contiene anche dell'ossicloruro di calcio.

IV. Il «cloruro di calcio fuso» è il sale allo stato anidro; contiene una maggior proporzione di ossicloruro di calcio per cui non si scioglie completamente in acqua. Adoperato come disidratante particolarmente per i liquidi organici, si prepara riscaldando il cloruro di calcio secco verso i 300°, cioè sino a fusione; la massa fluida è colata sopra una lastra di ferro, lasciata solidificare, frantumata rapidamente ed infine introdotta in un recipiente che si chiude ermeticamente.

168. Cloruro di calce. - Con il nome di « cloruro di calce » si indica un prodotto la cui composizione corrisponde presso a poco alla formula CaCl_2O ; la sua soluzione contiene ipoclorito e cloruro di calcio:



Il prodotto commerciale contiene sempre della calce allo stato libero per cui è parzialmente solubile in acqua con reazione alcalina.

La sua preparazione secondo il procedimento applicato nell'industria, cioè facendo reagire cloro con calce spenta asciutta, può essere realizzata nel modo seguente: Si spegne della buona calce viva con acqua in modo da avere la calce sfiorita (vedi n. 164); si dispone questa in un vaso di vetro o di porcellana mettendola in strato dello spessore di 4-5 cm e non oltre, poi si chiude il vaso con una lastra di vetro, di cemento, di eternit od anche con un foglio di cartone di amianto in cui sono stati praticati due fori. Si fa passare in uno di questi il tubo adduttore del cloro che penetra sin quasi a toccare la calce spenta, nell'altro un tubo per l'uscita dell'aria. I due tubi si assicurano con un po' di gesso. Quando tutto è pronto si fa penetrare del cloro secco (vedi n. 5) sino a riempire totalmente il vaso, poi si chiudono i tubi e si lascia in riposo. Non appena la massima parte del cloro è stata assorbita (se il vaso è di vetro si può seguire l'assorbimento con la diminuzione del colore giallo verdastro caratteristico del cloro), si scuote il vaso per rimuovere la calce spenta, si torna a lasciarla depositare e si introduce una nuova quantità di cloro, ripetendo più volte l'operazione sino a che il cloro non è più assorbito. È bene raffreddare il vaso immergendolo in un bagno di acqua onde evitare che il calore di reazione possa dare origine a clorato di calcio.

169. Ipoclorito di calcio. - 1. La soluzione di questo composto, sempre associato a cloruro di calcio, si prepara facendo agire il cloro su latte di calce mantenuto sotto i 30°:



Ad es. si trasformano 25 gr di calce viva in latte di calce impiegando 250 cm³ circa di acqua; si colloca il recipiente che lo contiene in un bagno di acqua fredda e vi si fa gorgogliare una lenta corrente di cloro, il cui passaggio si arresta prima che tutta la calce abbia reagito. Si filtra e si conserva la soluzione in flaconi chiusi, da tenere al buio ed in luogo fresco.

II. Si può anche prepararla sciogliendo in acqua il cloruro di calce. Questo si tritura in un mortaio di vetro o di porcellana con una piccola quantità di acqua in modo da avere una poltiglia fluida, priva di grumi, alla quale si aggiunge dell'acqua agitando bene; si lascia in riposo, si decanta la parte limpida, si rimescola il residuo con dell'altra acqua e dopo nuovo riposo si

torna a decantare la soluzione limpida riunendola alla precedente. Si ripete ancora il trattamento per esaurire totalmente il prodotto. Si ottiene così una soluzione di ipoclorito di calcio più o meno concentrata, vale a dire più o meno ricca in cloro attivo, a seconda della quantità adoperata di acqua e del titolo clorometrico del cloruro di calce.

170. Clorato di calcio. - Il clorato di calcio $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ si prepara facendo gorgogliare un eccesso di cloro su latte di calce; si forma dapprima l'ipoclorito, ma poi questo si trasforma in clorato ed in cloruro:



per cui il clorato di calcio è associato a notevoli quantità di cloruro di calcio, difficilmente separabile. Si impiega preferibilmente un latte di calce contenente 150 gr di calce spenta per 1. e si mantiene la temperatura fra 30 e 40°. La soluzione filtrata si concentra poi sino a pellicola; per raffreddamento il clorato di calcio si deponde allo stato di cristalli biidrati assieme ad una certa quantità di cloruro.

171. Solfuri di calcio. - I. Il solfidrato di calcio è ottenuto facendo passare una corrente di idrogeno solforato in latte di calce:



Si fa una poltiglia di 1 p. di calce spenta e non più di 4 p. di acqua e vi si fa passare dell'idrogeno solforato sino a che la massa è diventata liquida; si aggiunge allora una nuova quantità di calce spenta e così via sino a che prendendo una piccola porzione del liquido e raffreddandolo con ghiaccio si vedono separarsi dei cristalli. Si lascia allora in riposo in un recipiente chiuso, si decanta la parte limpida e si fa cristallizzare immergendo il recipiente in ghiaccio pesto. I cristalli hanno forma di prismi incolori, contenenti 5 molecole di acqua di cristallizzazione e vanno conservati al riparo dall'aria. Di solito si impiega la sua soluzione acquosa ottenuta facendo semplicemente gorgogliare l'idrogeno solforato in latte di calce al 10% sino a saturazione; a reazione terminata si filtra.

II. Il solfuro di calcio CaS si prepara riducendo il solfato di calcio con 30 gr di carbone di legna ridotto in polvere impalpabile e 5 gr di colofonia macinata; si impasta la miscela con salda di amido (preparata gelatinizzando a caldo 2 p. di amido in 50 cm^3 di acqua) e si foggia la massa pastosa in piccole biglie che si fanno asciugare all'aria od in stufa. Si introducono successivamente in un crogiolo di terra refrattaria che si chiude con

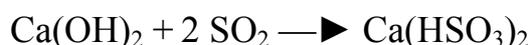
il coperchio e si riscalda prima dolcemente poi al rosso vivo. Quando la reazione è terminata e la massa si presenta bianca si lascia raffreddare tenendo chiuso il crogiolo, poi si separano i pezzi di solfuro di calcio e si conservano in recipienti chiusi. Il prodotto è fosforescente, cioè esposto alla luce solare e poi portato al buio emana una tenue luce verdastra, azzurrognola o violacea a seconda delle impurezze che contiene.

III. Si ottiene una miscela di vari polisolfuri di calcio, tra cui il tetrasolfuro CaS_4 associati a quantità variabili di tiosolfato di calcio, facendo bollire del latte di calce con acqua; si prendono generalmente:

calce viva	100 gr
fiori di zolfo	150 gr
acqua	1 l.

e si fa bollire per 3/4 di ora - 1 ora agitando: il prodotto della reazione costituisce una poltiglia bruno verdastra, solubile parzialmente in acqua con colorazione gialla.

172. Bisolfito di calcio - I. Inviando una corrente di anidride solforosa (vedi n. 20) in un latte di calce sino a che tutta la calce si è disciolta si ottiene una soluzione di bisolfito di calcio:



dalla quale per concentrazione o per neutralizzazione con acqua di calce si depone il solfito $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; i piccoli cristalli bianchi si raccolgono, si lavano con poca acqua, si asciugano rapidamente fra fogli di carta bibula e si conservano in recipienti chiusi.

II. Inviando anidride solforosa in una sospensione acquosa di carbonato di calcio precipitato, questo poco a poco viene trasformato in solfito e poi in bisolfito, che rimane disciolto nell'acqua.

173. Tiosolfato di calcio. - I. Chiamato comunemente iposolfito di calcio, si forma nella ossidazione all'aria del solfuro di calcio, ma lo si prepara riscaldando una soluzione di bisolfito di calcio con un eccesso di zolfo (è bene umettarlo di alcol perché venga subito bagnato dal liquido) sino a che la soluzione non odora più di anidride solforosa ed ha reazione neutra. Si filtra si concentra su bagnomaria a non oltre 60° e si lascia in riposo: il tiosolfato di calcio CaS_2O_3 si depone in cristalli prismatici esaidrati.

II. Lo si ottiene anche facendo passare una corrente di anidride solforosa in una soluzione di polisolfuro di calcio sino a decolorazione ed a scomparsa della reazione alcalina; dopo filtrazione e concentrazione si lascia cristallizzare.

174. Solfato di calcio. - Interessa soltanto la preparazione del così detto « solfato di calcio precipitato » che si presenta come una polvere cristallina bianca in cui il solfato di calcio si trova allo stato di biidrato. Lo si ottiene precipitando con acido solforico diluito o con la soluzione di un solfato alcalino una soluzione di cloruro di calcio, lasciando in riposo per un giorno, raccogliendo il precipitato su un filtro, lavandolo con acqua sino a totale eliminazione dei cloruri solubili (l'acqua di lavaggio deve rimanere limpida quando viene addizionata di nitrato di argento) e facendolo essiccare all'aria.

175. Nitrito di calcio. - Il nitrito di calcio $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si prepara riscaldando una soluzione di nitrato di calcio con del piombo spugnoso, quale si ottiene introducendo dello zinco metallico in una soluzione di acetato di piombo (vedi n. 300-IV); quando tutto il nitrato è stato ridotto si fa passare nella soluzione una corrente di idrogeno solforato per precipitare il piombo disciolto, poi si filtra e si concentra a mite calore. Il residuo si purifica facendolo cristallizzare dall'alcol di 80° .

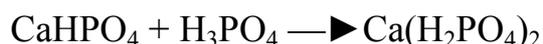
176. Nitrato di calcio. - Il nitrato di calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ che si trova in commercio per gli usi di concimazione nella forma di piccoli granuli bianchi opachi, si prepara sciogliendo calce spenta o carbonato di calcio (rotami di marmo, creta, prodotto artificiale) in acido nitrico. Ad es. in 100 cm^3 di acido nitrico della densità 1,33 (36° Bé.) si introduce poco a poco del carbonato di calcio precipitato sino a che non viene più decomposto dall'acido; ne occorrono all'incirca 43 gr. La soluzione si concentra sino a pellicola e si raffredda, il nitrato di calcio si depone in cristalli monoclini contenenti 4 molecole di acqua di cristallizzazione, che a 40° fondono in questa.

177. Fosfuro di calcio. - Utilizzato nella preparazione degli idruri di fosforo (vedi nota al n. 46) il fosfuro di calcio (miscela di vari fosfuri) si prepara riducendo il fosfato di calcio con carbone; la reazione ha luogo solo ad altissima temperatura e si realizza di solito in un forno elettrico. Si ottiene un prodotto che ne contiene una certa quantità quando si riscalda al rosso vivo in un crogiolo tenuto chiuso una miscela formata da 2 p. di fosfato di calcio precipitato e 1 p. di carbone di legna ridotto in polvere fina, che si ricopre poi di un po' di calce viva in polvere.

178. Ipofosfito di calcio. - L' ipofosfito di calcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ si prepara come è stato indicato al n. 46 sostituendo l'acqua di barite con acqua di calce satura a caldo o meglio con latte di calce diluito (per 100 gr di fosforo si

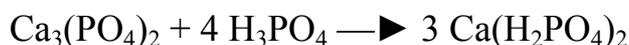
impiegano 20 gr di calce viva pura); quando tutto il fosforo ha reagito e non si ha più sviluppo degli idruri di fosforo si filtra, si fa passare nel filtrato ancora» caldo una corrente di anidride carbonica per precipitare l'idrossido di calcio che non ha reagito, si torna a filtrare e si concentra il liquido limpido a non oltre 60-70° sino a cristallizzazione. Il prodotto si purifica spingendo la concentrazione sin quasi a secchezza e riprendendo il residuo con alcol di 80° bollente; dopo filtrazione a caldo, si distilla una parte dell'alcol e si fa cristallizzare.

179. Fosfato monocalcico. - I. Il fosfato monocalcico $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si prepara nel modo seguente: si mescolano in una capsula 100 gr di fosfato bicalcico con 130 gr di acido fosforico a 38° Bé. e si riscalda per circa un'ora la massa pastosa su bagnomaria a 50°; si aggiungono in seguito da 80 a 100 cm^3 di acqua, si riscalda alla ebollizione per circa un quarto d'ora poi si filtra. Il residuo si lava più volte con acqua bollente per portare in soluzione tutto il fosfato monocalcico che si è formato secondo la reazione rappresentata dalla equazione che segue



poi si evapora ad una temperatura non oltrepassante i 90° il liquido filtrato addizionato delle acqua di lavaggio sino a raggiungere la densità di 1,45; per raffreddamento il fosfato monocalcico si depone in cristalli lamellari, deliquescenti, che si raccolgono, si fanno asciugare fra fogli di carta bibula e si conservano in un flacone chiuso. Essi trattengono dell'acido fosforico libero; per privarli di questo acido la loro soluzione acquosa si concentra sino a secchezza, si lava più volte il residuo con una miscela di alcol ed etere, poi lo si scioglie nuovamente in acqua e si fa cristallizzare.

II. Si può partire anche dal fosfato tricalcico gelatinoso (vedi n. 181) addizionandolo ad una soluzione di acido fosforico in modo da determinare la reazione:



Ad es. si prendono 100 gr di acido fosforico della densità 1,35 e si aggiunge del fosfato tricalcico gelatinoso a piccole porzioni, sempre agitando, sino a che una nuova porzione rimane indisciolta; a questo punto si aggiungono ancora alcune gocce di acido fosforico che chiarificano il liquido, il quale si concentra nel modo sopra detto.

III. Lo si può ottenere allo stato impuro esaurendo con acqua il comune perfosfato di ossa o minerale adoperato come concime; la soluzione contiene oltre al fosfato monocalcico anche delle quantità variabili di acido solfo-

rico libero, di solfato di calcio, ecc.

180. Fosfato bicalcico - 1. Corrisponde alla formula CaHPO_4 e lo si prepara precipitando una soluzione di fosfato disodico (vedi n. 134) con cloruro di calcio:



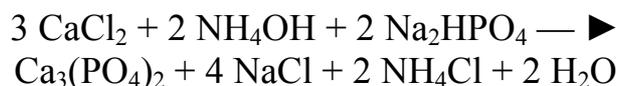
Si sciolgono ad es. 100 gr di fosfato bisodico in circa 700 cm^3 di acqua, si rende la soluzione debolmente acida aggiungendo alcuni cm^3 di acido cloridrico diluito e poi si introduce rimescolando bene una soluzione di 65 gr di cloruro di calcio cristallizzato in 250 cm^3 di acqua. La miscela si lascia in riposo per parecchie ore durante le quali il precipitato dapprima gelatinoso acquista una struttura cristallina. Lo si lava dopo decantazione con acqua fredda, poi lo si raccoglie in un filtro e lo si continua a lavare con acqua fredda (a caldo tende a passare allo stato di fosfato tricalcico e monocalcico) sino a che l'acqua di lavaggio non precipiti più con nitrato di argento (assenza di cloruri), indi si fa seccare all'aria od in stufa ma a bassa temperatura. Se la soluzione del fosfato bisodico non viene acidificata precipita del fosfato tricalcico. Se invece del cloruro di calcio cristallizzato si impiega il cloruro di calcio fuso (vedi n. 167-IV) ne occorrono 32 gr; poiché esso contiene dell'ossicloruro di calcio poco solubile si deve portarlo in soluzione aggiungendo poco a poco dell'acido cloridrico; in tal caso non è più necessario acidificare con quest'acido la soluzione di fosfato bisodico.

II. Può venir preparato allo stato greggio dalla farina di ossa o dalle fosforiti macinate. Ad es. 100 gr di farina di ossa si impastano con 50 gr di acido cloridrico concentrato diluiti con circa egual volume di acqua; dopo qualche tempo si aggiunge alla poltiglia dell'acqua e si porta in tal modo in soluzione il fosfato monocalcico, l'acido fosforico ed il cloruro di calcio che si sono formati a spese del fosfato tricalcico. Si filtra e si aggiunge alla soluzione dell'ammoniaca diluita versandola a piccole porzioni per non neutralizzare completamente l'acido cloridrico libero eccedente. Precipita il fosfato bicalcico che si lava e si raccoglie come sopra si è detto.

181. Fosfato tricalcico.- I. È il costituente minerale delle ossa e delle fosforiti e si può avere allo stato non molto puro da queste materie prime procedendo come è stato indicato per il fosfato bicalcico, ma aggiungendo ammoniaca in leggero eccesso; il fosfato tricalcico precipita come massa gelatinosa bianca, che si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare. Essiccando assume una struttura cristallina.

II. Il prodotto puro si ottiene precipitando con fosfato bisodico una solu-

zione di cloruro di calcio addizionata di ammoniaca



Si sciolgono 70 gr di cloruro di calcio cristallizzato (o la quantità corrispondente del sale fuso) in 250 cm³ di acqua, si aggiungono 20 gr di ammoniaca della densità 0,920 ed eventualmente si filtra; a parte si sciolgono 100 gr di fosfato bisodico in 500 cm³ di acqua addizionata di 5 gr di ammoniaca e si porta alla ebollizione aggiungendo sotto buon rimescolamento la prima soluzione. Precipita il fosfato tricalcico; si lascia raffreddare, poi si raccoglie il precipitato, lo si lava fino a completa eliminazione dei cloruri (una porzione dell'ultima acqua di lavaggio, acidificata con acido nitrico, non deve intorbidare per aggiunta di nitrato di argento) e lo si fa seccare.

182. Arseniato di calcio. - I. L'arseniato tricalcico $\text{Ca}_3(\text{As}_4\text{O}_4)_2$ si ottiene come polvere bianca leggera neutralizzando a caldo una soluzione di acido arsenico (vedi n. 56) con del latte di calce; il precipitato è raccolto, lavato con acqua ed asciugato all'aria od in stufa.

II. Si può ottenerlo anche precipitando una soluzione di arsenito sodico (vedi n. 140) con una soluzione di cloruro di calce commerciale eventualmente addizionata di calce spenta se questa non è presente in quantità adeguata; si arresta l'introduzione del cloruro di calce quando nella miscela esiste del cloro attivo, per cui una goccia del liquido deposta su una cartina di salda d'amido iodurata fornisce la macchia caratteristica blu nera del cosiddetto ioduro di amido. Si raccoglie il precipitato e dopo lavaggio lo si asciuga.

183. Carbonato di calcio. - Si prepara il carbonato di calcio CaCO_3 nella forma commerciale indicata con il nome di « carbonato di calcio precipitato » per doppia decomposizione fra cloruro di calcio e carbonato sodico:



Ad es. si sciolgono 100 gr di cloruro di calcio fuso (oppure la quantità corrispondente del sale cristallizzato) in circa 500 cm³ di acqua ed alla soluzione, filtrata se non è limpida, si aggiungono 260 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) disciolti in altri 500 cm³ di acqua. Si raccoglie il precipitato, lo si lava con acqua sino a che le acque di lavaggio non precipitano più con il nitrato di argento e lo si fa asciugare.

La precipitazione del carbonato di calcio effettuata alla temperatura ordinaria conduce ad un prodotto amorfo; a caldo assume una struttura cristallina e diventa più pesante.

184. Tiocianato di calcio. - Il tiocianato di calcio $\text{Ca}(\text{SCN})_2$, chiamato comunemente solfocianuro di calcio, si ottiene riscaldando il tiocianato di ammonio con calce spenta:



Si pongono ad es. in un pallone 100 gr di tiocianato di ammonio (vedi n. 162) e 200 cm³ di acqua, si aggiunge un latte di calce proveniente da circa 40 gr di calce viva e si riscalda progressivamente alla ebollizione. L'ammoniaca che si libera può venir ricuperata facendola assorbire da acqua. Quando cessa lo sviluppo del gas ammoniacale si filtra, si concentra il filtrato sino a secchezza e si riprende il residuo con alcol bollente; dalla soluzione alcolica, dopo aver ricuperato una parte del solvente per distillazione, si depone per raffreddamento il tiocianato di calcio in cristalli bianchi triidrali.

185. Nitrato di stronzio. - I. Adoperato in pirotecnia il nitrato di stronzio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ si prepara decomponendo con acido nitrico il carbonato di stronzio che si trova in natura nel minerale stronzianite. Il carbonato va introdotto a piccole porzioni per regolare lo sviluppo dell'anidride carbonica. Quando tutto l'acido è stato trasformato si filtra, si concentra la soluzione sino a cristallizzazione. Dalle soluzioni calde il nitrato di stronzio si depone in cristalli ottaedrici anidri, mentre dalle soluzioni sature a freddo si separa in cristalli monoclini che trattengono 4 molecole di acqua di cristallizzazione.

II. Si può partire dal solfato di stronzio naturale (celestite) riducendolo in solfuro seguendo le istruzioni date per il solfuro di bario (vedi n. 191) oppure trasformandolo in carbonato; tanto il solfuro che il carbonato si trattano in seguito con acido nitrico procedendo come è stato indicato al n. 1. Per trasformare il solfato di stronzio in carbonato si prendono ad es. 100 gr di celestite polverizzata finemente e si fanno bollire per 1-2 ore con 100 gr di soda Solvay e 500 cm³ di acqua sostituendo man mano quella che evapora. Ha luogo la reazione:



Dopo questo tempo si raccoglie, il residuo che contiene il carbonato di

stronzio assieme alla celestite inalterata, lo si lava più volte in acqua bollente e poi lo si decompone con acido nitrico.

III. Poiché i minerali di stronzio contengono quasi sempre dei composti del bario il nitrato di stronzio ottenuto nel modo sopra indicato trattiene quantità variabili di nitrato di bario. Lo si purifica procedendo come segue: il prodotto greggio lo si scioglie in circa 10 volte il suo peso di acqua e si aggiunge alla soluzione del bicromato potassico sino a colorazione leggermente gialla; il bario presente precipita allo stato di cromato. Si lascia in riposo per 24 ore, poi si filtra e si decompone l'eccesso di bicromato mediante aggiunta di una soluzione di anidride solforosa sino a che il liquido ha preso la colorazione verde caratteristica dei sali cromici. Si riscalda alla ebollizione per allontanare l'eccesso di anidride solforosa, si addiziona di un po' di carbonato di stronzio per precipitare l'idrossido di cromo. Dopo filtrazione si ha una soluzione di nitrato di stronzio puro che si concentra sino a cristallizzazione.

186. Ossido di bario. - I. Il carbonato di bario si trasforma difficilmente in ossido per riscaldamento se non lo si mescola con carbone onde ridurre l'anidride carbonica in ossido di carbonio ed impedire in questo modo che torni a fissarsi sull'ossido. Si mescolano intimamente ad es. 100 gr di carbonato di bario (vedi n. 200) con 10 gr di nerofumo e la miscela si impasta con salda di amido (2 gr di amido gelatinizzato per riscaldamento con circa 50 cm³ di acqua); la massa pastosa si foggia in tante piccole biglie che si fanno asciugare all'aria ed in stufa. Quando sono secche si introducono in un crogiolo di terra refrattaria, si ricoprono con un po' di polvere di carbone si legna e, chiudendo il crogiolo con il coperchio, si riscalda per circa 2 ore al rosso vivo. Si lascia raffreddare sempre tenendo chiuso il coperchio, poi si esporta il carbone superficiale; rimane come residuo dell'ossido di bario mescolato con un po' di carbone, il quale non reca danno quando l'ossido è impiegato nella preparazione dell'idrossido.

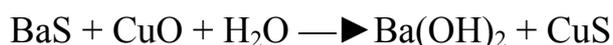
II. Più comodamente si riesce ad ottenerlo per calcinazione del nitrato di bario mescolato con carbone. Si prendono 100 gr del nitrato e 18 gr di carbone di legna in polvere e si pongono in un crogiolo di ferro che poi si riscalda fortemente per iniziare la decomposizione. Non appena la reazione ha avuto inizio non vi è più bisogno di riscaldare. Quando la reazione è terminata si lascia raffreddare alquanto, poi si immerge rapidamente il crogiolo in un bagno di acqua avendo cura che questa non penetri nell'interno; in conseguenza del nuovo raffreddamento la barite si stacca dalle pareti del crogiolo. La si frantuma rapidamente onde sottrarla all'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica atmosferica. Va conservata in recipienti ben chiusi.

187. Perossido di bario. - I. La preparazione del perossido di bario BaO₂ non è facilmente realizzabile in laboratorio. Si prende un tubo di vetro poco fusibile (tubi per combustioni) lungo circa un m., lo si riempie di ossido di bario in polvere, lo si riscalda al rosso scuro e quando la temperatura corrispondente è stata raggiunta si fa passare dell'ossigeno secco sino a che questo gas non viene più assorbito. Non si deve riscaldare sopra 800° altrimenti il perossido di bario si decompone rigenerando l'ossido. A reazione terminata, si lascia raffreddare e si raccoglie il prodotto che si conserva in recipienti chiusi.

II. L'idrato di perossido di bario BaO₂.6H₂O che gli acidi decompongono più facilmente si prepara come è stato descritto parlando del perossido di idrogeno (vedi n. 3).

188. Idrossido di bario. - I. L'idrossido di bario Ba(OH)₂ o barite caustica si prepara spegnendo l'ossido di bario con acqua. In una capsula di porcellana si pongono alcuni pezzi di questo composto ottenuto di recente e vi si fa cadere sopra poco a poco una piccola quantità di acqua, la quale è tosto assorbita con forte sviluppo di calore; i pezzi rigonfiano e si riducono in polvere. Si spappola poi questa con una quantità limitata di acqua e si porta all'ebollizione; l'idrossido di bario si scioglie. Si filtra a caldo; dal filtrato per raffreddamento si ottengono dei cristalli contenenti 8 molecole di acqua di cristallizzazione. Si separano rapidamente dall'acqua madre, si asciugano fra fogli di carta bibula e si conservano in recipienti chiusi.

II. Si può anche prepararlo dal solfuro di bario facendo bollire la sua soluzione con dell'ossido di rame:



Per raffreddamento della soluzione filtrata a caldo e concentrata si separa l'idrossido di bario cristallizzato.

III. L'idrossido di bario è solubile in acqua; 100 p. di questa sciolgono 7,4 p. dell'idrossido cristallizzato a 20°, mentre ne sciolgono 38,75 p. a 80° (90,8 dell'idrossido anidro). La soluzione acquosa, chiamata « acqua di barite », si prepara comunemente sciogliendo l'idrossido cristallizzato in circa 20 volte il peso di acqua calda, filtrando l'eventuale deposito; va conservata in flaconi chiusi per evitare la fissazione dell'anidride carbonica atmosferica.

189. Cloruro di bario. - Il cloruro di bario BaCl₂, che cristallizza con 2 molecole di acqua e non è deliquescente come gli analoghi sali di calcio e di stronzio, può venir preparato con diversi metodi.

I. Se si parte dal carbonato di bario naturale che forma il minerale vitte-rite o da quello prodotto per via chimica se ne prendono ad es. 100 gr e si aggiungono poco a poco a 100 cm³ di acido cloridrico concentrato diluito con circa 300 cm³ di acqua; si produce un vivo sviluppo di anidride carbonica:



Quando tutto il carbonato di bario ha reagito si porta alla ebollizione, se ne aggiunga ancora un poco per saturare l'acido cloridrico eccedente e precipitare il ferro, l'alluminio e le altre impurezze apportate dal minerale; si prolunga l'ebollizione sempre mantenendo in eccesso il carbonato di bario sino a che una porzione del liquido rimane limpida quando venga addizionata di alcuni cm³ di acqua di barite. A questo punto si filtra, si lava il residuo rimasto nel filtro con acqua bollente e si concentra il filtrato addizionato delle acque di lavaggio sino ad inizio di cristallizzazione. Per raffreddamento il cloruro di bario si depone in tavole rombiche. Lo si purifica con una nuova cristallizzazione.

II. Partendo dal solfuro di bario (vedi n. 191) si prendono ad es. 100 gr del prodotto greggio, se ne mettono in disparte alcuni gr ed il rimanente si sospende in acqua in modo da ottenere una poltiglia molto fluida, alla quale si aggiunge poco a poco dell'acido cloridrico diluito; poiché nella reazione:



si sviluppa dell'idrogeno solforato è bene fare il trattamento sotto la cappa. Quando tutto il solfuro è decomposto si porta all'ebollizione e si aggiunge il solfuro di bario tenuto a parte affinché esso neutralizzi l'eventuale eccesso di acido e precipiti le impurità presenti. Il liquido deve avere alla fine una debole reazione alcalina. Si filtra, si rende il filtrato leggermente acido addizionandolo di acido cloridrico, poi si evapora sino a cristallizzazione incipiente e si lascia raffreddare.

III. Avendo a disposizione il solfato di bario naturale od artificiale si prepara una miscela di questo composto con cloruro di calcio e carbone di legna in polvere presi ad es. nelle proporzioni che seguono:

solfato di bario	100 p.
cloruro di calcio	68
carbone di legna	36

Affinché la miscela risulti molto intima il solfato di bario ed il carbone di legna vengono impastati con il cloruro di calcio sciolto preventivamente nella quantità sufficiente di acqua: la pasta viene essiccata in stufa, poi pol-

verizzata ed introdotta in un crogiolo che, dopo essere stato chiuso con il coperchio si riscalda al rosso. Quando la massa è fusa, la si cola su una lastra di marmo e dopo raffreddamento si riduce in frammenti che si fanno bollire con acqua acidificata leggermente con acido cloridrico. La soluzione filtrata viene successivamente concentrata sino a che per raffreddamento il cloruro di bario formatosi cristallizza; il prodotto viene purificato con una nuova cristallizzazione condotta in presenza di una piccola quantità di acido cloridrico onde facilitare l'eliminazione del cloruro di calcio trattenuto.

190. Clorato di bario. - Adoperato in pirotecnicia il clorato di bario $Ba(ClO_3)_2$ può essere ottenuto saturando con cloro a caldo una sospensione acquosa di idrossido di bario; è però difficile separarlo totalmente dal cloruro di bario che si forma contemporaneamente. Si preferisce prepararlo neutralizzando con idrossido di bario una soluzione di acido clorico (vedi n. 9).

191. Solfuri di bario. - I. Il solfidrato di bario $Ba(HS)_2$ si prepara facendo passare una corrente di idrogeno solforato in acqua di barite o nella soluzione di solfuro di bario, il quale sciogliendosi nell'acqua si decompone in idrossido ed in solfidrato:

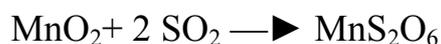


Dalla soluzione concentrata si depone in cristalli bianchi tetraidrati.

II. Il solfuro di bario BaS si ottiene allo stato greggio riducendo il solfato di bario con carbone procedendo come è stato indicato per il solfuro di calcio (vedi n. 171-II). È anch'esso fosforescente. Va conservato al riparo dall'aria per evitare la sua ossidazione in solfato e tiosolfato.

III. I polisolfuri di bario si preparano in modo analogo ai polisolfuri di calcio (vedi n. 171-III) facendo bollire con zolfo un latte di barite caustica. Si formano anche nella ebollizione con zolfo di una soluzione di solfuro di bario o riscaldando verso i 350° una miscela di solfuro di bario solido e di zolfo.

192. Ditionato di bario - Questo composto, a cui corrisponde la formula BaS_2O_6 si prepara trattando l'analogo sale di manganese con idrossido di bario. A tale scopo si sospendono ad es. 100 gr di pirolusite finemente polverizzata in 500 cm^3 di acqua e raffreddando con un bagno di acqua si satura con anidride solforosa; questa dà origine al ditionato di manganese:



Quando il gas non è più assorbito si filtra e si aggiunge una soluzione concentrata di idrossido di bario sino a reazione alcalina, si separa per filtrazione il solfato di bario precipitato (proviene dal solfato di manganese che si forma per azione parziale del biossido di manganese sul ditionato:



e si evapora il filtrato su bagnomaria sino a pellicola. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli bianchi bi-idrati.

193. Tetrionato di bario. - Il tetrionato di bario BaS_4O_6 si può avere per azione del iodio sopra il tiosolfato di bario:



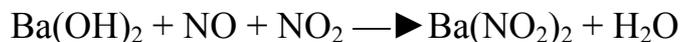
Ad es. si sospendono 20 gr di tiosolfato di bario in un po' di acqua e si introduce a piccole dosi del iodio polverizzato sino a che la miscela prende una colorazione bruna permanente. La massa semisolida si esaurisce con alcol che scioglie il ioduro di bario ed il iodio in eccesso, lasciando il tetrionato di bario, che non si può far cristallizzare dall'acqua perché questa lo decompone a caldo.

194. Tiosolfato di bario. - Il tiosolfato di bario BaS_2O_3 si prepara per doppia sostituzione fra il tiosolfato di sodio (vedi n. 120) ed il cloruro di bario. Si prendono ad es. 100 gr di tiosolfato sodico e si sciolgono in circa 400 cm^3 di acqua bollente; alla soluzione si aggiunge quella preparata con 50 gr di cloruro di bario e 300 cm^3 di acqua; si depone per raffreddamento il tiosolfato di bario, che si raccoglie su un filtro, si lava con poca acqua fredda e si fa seccare all'aria.

195. Solfato di bario. - Questo composto si trova nella baritina o spato pesante, ma allo stato puro come polvere bianca cristallina indicata con il nome di « solfato di bario precipitato » lo si ottiene come sottoprodotto in molte preparazioni chimiche (vedi perossido di idrogeno n. 3) oppure aggiungendo acido solforico diluito o la soluzione di un solfato alcalino od una soluzione di cloruro di bario. La precipitazione del solfato di bario va fatta a caldo affinché le particelle assai fini si ingrossino e si separino meglio per filtrazione. Il prodotto si lava poi con acqua bollente sino a totale eliminazione dei cloruri solubili.

196. Nitrito di bario. - Viene preparato nello stesso modo indicato al n.

175 per il nitrito di calcio. Può anche ottenersi facendo assorbire da acqua di barite i vapori di ossido e di biossido di azoto che si liberano riscaldando in un pallone l'acido nitrico fumante (vedi nr. 39-II):



La soluzione si concentra sino a cristallizzazione; si purificano i cristalli dal nitrato di bario che si è pure formato nella reazione sciogliendoli a caldo in alcol di 95° e facendo nuovamente cristallizzare la soluzione filtrata.

197. Nitrato di bario. - 1. Adoperato principalmente in pirotecnia per fuochi verdi il nitrato di bario $\text{Ba(NO}_3)_2$ si prepara decomponendo il carbonato od il solfuro di bario con acido nitrico procedendo come è stato indicato ai n. 189 - I e II. Dalla soluzione finale concentrata sino a che segna a caldo 22-24° Bé. si ottiene il nitrato di bario in cristalli ottaedrici; una nuova quantità, allo stato di polvere cristallina, si ricupera dalle acque madri addizionandole di acido nitrico concentrato.

II. Lo si ottiene anche trattando a caldo una soluzione di cloruro di bario con una di nitrato sodico:

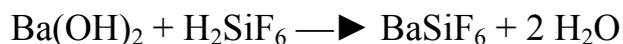


Si sciolgono ad es. 100 gr di cloruro di bario in 200 cm³ di acqua bollente e vi si aggiungono 70 gr di nitrato sodico sciolti in 100 cm³ di acqua pure bollente; il nitrato di bario meno solubile si depone per raffreddamento. Lo si purifica facendo ricristallizzare nell'acqua a cui si aggiunge un po' di acido nitrico.

Il nitrato di sodio può venir sostituito vantaggiosamente da quello di calcio.

198. Iposofito di bario. - La preparazione di questo sale, a cui corrisponde la formula $\text{Ba(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, è stata indicata a proposito dell'acido iposoforoso (vedi n. 46).

199. Fluosilicato di bario. - I. Il fluosilicato di bario viene preparato neutralizzando una sospensione acquosa di idrossido di bario con acido fluosilicico (vedi n. 83):



Il fluosilicato di bario precipita allo stato di polvere bianca amorfa che a

caldo assume la struttura cristallina.

II. Si può anche far reagire l'acido fluosilicico con il solfuro di bario, nel qual caso liberandosi idrogeno solforato la reazione si effettua sotto la cappa.

200. Carbonato di bario. - Si trova in natura nel minerale vitterite; volendolo ottenere artificialmente si applicheranno i due metodi seguenti:

1. Si precipita una soluzione di cloruro di bario portata alla ebollizione con un leggero eccesso di carbonato sodico anch'esso in soluzione calda; si prendono ad es. 100 gr del sale baritico e circa altrettanto di soda cristallizzata. Il precipitato bianco è raccolto dopo raffreddamento, lavato con acqua bollente sino a totale eliminazione dei sali solubili e fatto asciugare all'aria.

2. Si può ottenerlo anche dal solfato di bario per trattamento con carbonato sodico:



La reazione effettuata per via umida procedendo come è stato descritto per il carbonato di stronzio (vedi nitrato di stronzio n. 185-II) non conduce a buona resa a differenza di quanto avviene se il trattamento è fatto per via secca. Questo si conduce nel modo seguente: 100 p. di solfato di bario naturale ridotto in polvere fina si mescolano intimamente con 70 gr di carbonio sodico secco e 130 p. di carbonato potassico; la miscela si introduce in un crogiolo che si porta gradatamente al rosso. Quando la massa è totalmente fusa la si cola sopra un lastra di ferro e dopo raffreddamento si frantuma e si riduce in polvere, la quale viene fatta bollire con acqua per portare in soluzione l'eccesso dei carbonati alcalini ed i solfati che hanno preso origine nella doppia sostituzione. Il residuo, raccolto per filtrazione, si lava ancora con acqua calda e si asciuga all'aria.

Per eliminare le piccole quantità di solfato di bario che possono trovarsi conviene sciogliere il carbonato di bario in acido cloridrico diluito e poi precipitare la soluzione di cloruro di bario con carbonato sodico.

201. Tiocianato di bario. - Questo composto della formula $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ si prepara in modo analogo al tiocianato di calcio (vedi n. 184), cioè riscaldando il tiocianato di ammonio con barile caustica; forma cristalli bianchi deliquescenti.

202. Ossido di magnesio. - Indicato anche con i nomi di « magnesia, magnesia calcinata, magnesia caustica, magnesia usta », l'ossido di magnesio si ottiene per calcinazione del carbonato di magnesio naturale (magnesi-

te e varietà) o del carbonato basico di magnesio (vedi n. 209); da questo ultimo prodotto lo si ottiene allo stato puro. La calcinazione si fa al rosso scuro in crogioli di terra refrattaria o di gres e si prolunga sino a che un campione della massa non fa più effervescenza quando è trattato con acido solforico o cloridrico diluito. Risulta una polvere bianca, inodore, del peso specifico compreso fra 2,7 e 3, la quale porta il nome di « magnesia leggera ».

Se la calcinazione si effettua al rosso vivo dopo aver fortemente compresso il carbonato di magnesio nel crogiolo, si ottiene una polvere bianca, del peso specifico variante da 3,5 a 3,8 che è meno attaccata a freddo dagli acidi diluiti della precedente. Viene chiamata « magnesia pesante ».

203. Idrossido di magnesio. L'idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$ si prepara facendo bollire per almeno 30 minuti della magnesia leggera (vedi n. precedente) con 20-30 volte il suo peso di acqua; si raccoglie il prodotto sopra un filtro e lo si secca all'aria oppure in stufa ad una temperatura non oltrepassante i 50-60°.

204. Cloruro di magnesio. - I. Si prepara decomponendo il carbonato di magnesio naturale od il carbonato basico con acido cloridrico diluito con il doppio volume di acqua; quando tutto il carbonato è decomposto si filtra se è necessario e si concentra sino alla densità di 1,39 (42° Bé.). Per raffreddamento il cloruro di magnesio si depone in cristalli incolori, contenenti 6 molecole di acqua di cristallizzazione, assai deliquescenti.

Il sale anidro non può ottenersi disidratando per riscaldamento il cloruro cristallizzato poiché sotto l'azione del calore esso perde acido cloridrico e si trasforma in ossicloruro:



Per preparare il cloruro di magnesio anidro si deve partire dal cloruro doppio di magnesio e ammonio che si ottiene mescolando il sale cristallizzato con egual peso di cloruro ammonico in presenza di una piccola quantità di acqua: evaporando a secco e poi calcinando fortemente, il cloruro di ammonio volatilizza e lascia il cloruro di magnesio allo stato anidro. Innalzando la temperatura fonde in un liquido limpido, mobile; lo si cola su una lastra di ferro ove solidifica in una massa cristallina. Va conservato in recipienti chiusi,

II. Si ottiene ancora decomponendo il solfato di magnesio con cloruro di sodio:



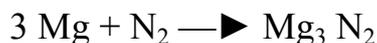
Si sciolgono 100 gr di solfato di magnesio cristallizzato e 50 gr di cloruro di sodio in circa 200 cm³ di acqua; la soluzione si raffredda fortemente tenendo il recipiente che la contiene in una miscela di ghiaccio e sale. Il solfato di sodio meno solubile si depone. Quando la cristallizzazione di questo sale è terminata, si filtra a freddo, poi si concentra il filtrato sino alla densità sopra indicata e si lascia cristallizzare il cloruro di magnesio.

205. Solfato di magnesio. - I. Il solfato di magnesio MgSO₄.7H₂O (sale canale, sale inglese, sale di Sedlitz) si prepara decomponendo il carbonato di magnesio naturale od il carbonato basico artificiale con acido solforico diluito. Si prendono ad es. 100 cm³ di acido solforico al 20% e si aggiungono del carbonato di magnesio aggiunto a piccole proporzioni sino a che cessa di reagire anche per moderato riscaldamento. Si filtra, si concentra a 40° Bé. e si lascia cristallizzare. Se la concentrazione è spinta in modo che il sale si depone ad una temperatura superiore ai 30° i cristalli sono di forma ottaedrica e contengono solo 6 molecole di acqua di cristallizzazione.

Se si parte dalla dolomite (carbonato di calcio e magnesio) il trattamento con acido solforico conduce a solfato di magnesio ed a solfato di calcio; questo si deposita in gran parte, il rimanente rimane assieme al sale magnesioso.

III. Il prodotto ottenuto dalla magnesite o dalla dolomite contiene sovente dei sali di ferro che lo colorano in giallo; per depurarlo lo si scioglie in acqua, si fa gorgogliare nella soluzione acquosa del cloro per qualche minuto, poi si riscalda all'ebollizione e si aggiunge un po' di ossido di magnesio, il quale precipita il ferro allo stato di idrossido. Dopo filtrazione si concentra e si lascia cristallizzare.

206. Azoturo di magnesio. - Lo si ottiene per azione dell'azoto sul magnesio riscaldato al rosso:

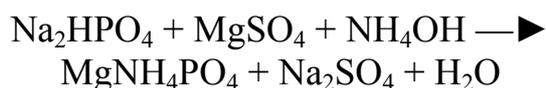


Si riempie un tubo di vetro poco fusibile (tubo per combustioni) di limatura di magnesio non ossidata, lo si pone sopra un fornello e vi si fa passare una corrente di azoto (vedi n. 29); quando l'aria è stata scacciata si riscalda elevando gradatamente la temperatura sino a raggiungere il calor rosso. In breve il magnesio si trasforma in una massa verde giallastra di azoturo, che si toglie dopo raffreddamento. Va conservato in recipienti chiusi perché l'umidità lo decompone in idrossido di magnesio ed ammoniaca con svi-

luppo di calore.

207. Nitrato di magnesio. - Il nitrato di magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si prepara procedendo come è stato indicato per il solfato, cioè decomponendo il carbonato di magnesio con acido nitrico; la soluzione va fortemente concentrata affinché il sale cristallizzi.

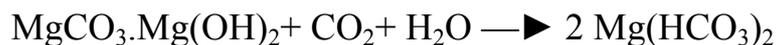
208. Fosfato magnesico-ammonico. - Corrisponde alla formula $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e si prepara nel modo seguente: si sciolgono 38 gr di fosfato bisodico cristallizzato (vedi n. 131) e 15 gr di cloruro ammonico in 500 cm^3 di acqua e a parte si fanno sciogliere 25 gr di solfato di magnesio cristallizzato in altrettanti cm^3 di acqua. Le due soluzioni sono unite e addizionate di 100 cm^3 di ammoniaca concentrata, la quale va aggiunta poco a poco agitando. Si lascia in riposo in un ambiente caldo e dopo 24 ore si separa il precipitato bianco cristallino di fosfato sodico ammonico:



Lo si raccoglie, lo si lava con acqua leggermente ammoniacale; e lo si fa asciugare rapidamente all'aria.

Poiché questo sale tende a formare delle soluzioni soprasature si facilita la sua precipitazione aggiungendone alla soluzione qualche cristallino oppure provocandone la formazione strofinando le pareti del recipiente con un agitatore.

209. Carbonato di magnesio. - I. Il carbonato di magnesio MgCO_3 si trova in natura nel minerale magnesite (giobertite, baldisserite, ecc.) e associato con il carbonato di calcio nella dolomite. Allo stato di cristalli prismatici contenenti 3 molecole di acqua di cristallizzazione si ottiene decomponendo il bicarbonato di magnesio (esiste solo in soluzione acquosa), il quale si prepara saturando con anidride carbonica una sospensione acquosa di carbonato basico di magnesio:



La soluzione filtrata lasciata esposta all'aria abbandona poco a poco il carbonato di magnesio; la precipitazione di questo sale avviene rapidamente se si riscalda a 50° :



II. Precipitando la soluzione di un sale di magnesio con quella di un carbonato alcalino si ottiene un carbonato basico di magnesio la cui composizione non è definita dipendendo principalmente dalla temperatura alla quale avviene la precipitazione; lo si può considerare come formato da carbonato e da idrossido di magnesio e gli si dà la formula $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$. Il prodotto commerciale è chiamato « magnesia alba ». Ecco come lo si può preparare: Si sciolgono 50 gr di solfato di magnesio cristallizzato in 200 cm^3 di acqua e a parte 150 gr di carbonato sodico pure cristallizzato in 300 cm^3 di acqua calda. Si porta la prima soluzione alla ebollizione e si aggiunge poco a poco agitando e continuando a far bollire la soluzione di carbonato sodico. Si osserva lo sviluppo di anidride carbonica e la deposizione di un precipitato bianco voluminoso. Quando tutto il carbonato di sodio è stato introdotto si fa ancora bollire per qualche minuto, poi si lascia raffreddare e si filtra. Il precipitato si lava con acqua tiepida e poi lo si fa seccare. Per averlo in pani il prodotto ancora umido è compresso in forme di legno o di cartone.

210. Siliciuro di magnesio. - Si ottiene questo composto, avente la formula Mg_2Si , riscaldando fortemente una miscela di sabbia silicea con magnesio:



Si mescolano intimamente 1 p. di silice macinata in polvere fina con 1,5 p. di magnesio metallico in limatura, si pone la miscela in un crogiolo e la si ricopre di uno strato di cloruro sodico disidratato; si riscalda poi al rosso per qualche tempo e dopo raffreddamento si toglie il cloruro di sodio e si isola il siliciuro di magnesio formatosi, il quale si presenta in laminette di splendore metallico. Per la preparazione degli idruri di silicio (vedi n. 80) può servire il prodotto greggio.

211. Zinco metallico. - Lo zinco del commercio contiene sovente dell'arsenico e dell'antimonio, la cui eliminazione si raggiunge applicando uno dei procedimenti che seguono:

1. Si introduce lo zinco granulato in un crogiolo di terra contenente del nitrato di potassio allo stato di fusione; avviene una reazione vivace in conseguenza della ossidazione dell'arsenico, dell'antimonio ed anche di una parte dello zinco, per cui è necessario aggiungere questo metallo poco a poco. Alla fine si lascia raffreddare, si toglie il blocco di zinco fuso, lo si priva della scoria bianca che lo ricopre e si torna a fonderlo per colarlo poi nella lingottiera o nell'acqua fredda a seconda che lo si vuole avere in ba-

stoncini od in granaglia.

2. Si fonde lo zinco in un crogiolo e vi si proietta, agitando, circa il 5% di cloruro di magnesio anidro; si svolgono dei fumi bianchi di cloruro di zinco, i quali trascinano l'arsenico e l'antimonio trasformati anch'essi in cloruri. Quando è cessata la produzione dei fumi si lascia raffreddare, si pulisce lo zinco e lo si torna a fondere per la sua colata successiva.

212. Ossido di zinco. - I. L'ossido di zinco ZnO o « bianco di zinco » si ottiene per ossidazione diretta dello zinco riscaldato a 950-1000° in presenza di aria. Per una preparazione in piccolo si introducono in un crogiolo di porcellana o di terra cotta ad es. 50 gr di zinco, si dispone il crogiolo sul fuoco tenendolo inclinato di 45° e lo si chiude per circa 3/4 con il suo coperchio, in modo da permettere la penetrazione dell'aria. Si riscalda allora sino al rosso. Lo zinco fonde e si ossida; l'ossido di zinco, che a caldo ha colore giallo, si raccoglie sotto forma di polvere o di fiocchi leggeri sull'orlo del crogiolo, da cui lo si toglie man mano che si forma.

II. Allo stato di polvere meno leggera è ottenuto calcinando il carbonato basico di zinco al rosso scuro, prolungando il riscaldamento sino a che una piccola porzione della massa si scioglie in acido cloridrico o solforico diluito senza dare effervescenza.

213. Cloruro di zinco. - Il cloruro di zinco ZnCl₂ che a causa della sua grande solubilità cristallizza difficilmente dalle soluzioni acquose, si mette in commercio allo stato anidro e lo si ottiene facendo agire semplicemente acido cloridrico diluito sopra zinco metallico oppure sopra l'ossido, il carbonato od il solfato di zinco. Si attaccano ad es. dei ritagli di zinco con acido cloridrico diluito con egual volume di acqua riscaldando quando la reazione, dapprima assai viva, va rallentandosi ed avendo cura di mantenere indisciolta una piccola quantità del metallo. Si decanta la soluzione di cloruro di zinco e per privarla delle tracce di ferro apportate quasi sempre dallo zinco commerciale, vi si fa passare per qualche minuto una corrente di cloro, poi si aggiunge un po' di acido cloridrico per trasformare in cloruro le piccole quantità di ossicloruro di zinco che possono essersi formate e si evapora sino a fusione del residuo solido, il quale è poi colato in una lingottiera spalmata di olio di vaselina. I bastoncini vanno conservati in recipienti chiusi essendo molto deliquescenti.

Il prodotto fuso contiene sempre dell'ossicloruro che si forma durante la concentrazione per decomposizione idrolitica:



per cui la sua soluzione in acqua non è mai limpida. Per evitare la formazione di questo composto si aggiunge di tanto in tanto durante la concentrazione qualche goccia di acido cloridrico concentrato.

214. Solfuro di zinco. - I. Allo stato di polvere bianca amorfa il solfuro di zinco si prepara facendo gorgogliare una corrente di idrogeno solforato in una soluzione di acetato di zinco oppure di solfato di zinco addizionata di acetato di sodio in quantità equimolecolare od ancora aggiungendo una soluzione di solfuro di sodio o di ammonio alla soluzione di un sale di zinco. Quando la precipitazione è completa, si raccoglie il precipitato su un filtro, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare all'aria.

II. Il solfuro di zinco nella varietà fosforescente, che si trova in natura nel minerale wurtzite e viene pure chiamata blenda di Sidot (1866), può essere prodotto aggiungendo al solfuro di zinco precipitato una minima traccia di soluzione diluita di solfato di rame e riscaldando in seguito per 15-20 minuti a 1150-1200° in un crogiolo chiuso. Il prodotto risultante emana una bella luce verdastra quando è esposto per qualche tempo alla luce del sole od è colpito da radiazioni invisibili di alta frequenza, raggi ultravioletti, raggi X, raggi emessi dalle sostanze radioattive).

Il solfuro di zinco addizionato del 3% di solfato di manganese sciolto in poca acqua, essiccato e poi calcinato per 2 ore a 900° presenta il fenomeno della triboluminescenza.

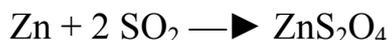
215. Litopono. - La preparazione in piccolo di questo pigmento bianco, costituito essenzialmente da una miscela di solfuro di zinco e di solfato di bario, si conduce nel modo che segue. Si preparano due soluzioni: una di 60 gr di solfato di zinco cristallizzato in 200 cm³ di acqua, l'altra di solfuro di bario tecnico preso in quantità tale da contenere 38 gr di solfuro puro in 200 cm³ di acqua. Si riscalda questa seconda soluzione a 60-65° e la si introduce in piccolo getto sotto agitazione nella prima sino a che la precipitazione è terminata e il liquido sovrastante il precipitato ha una reazione acida molto debole. Si mantiene la temperatura indicata ancora per 15-20 minuti, poi si raccoglie su un filtro il precipitato bianco che si è formato:



lo si lava con acqua sino a che una porzione delle acque di lavaggio non intorbida più per addizione di cloruro di bario, poi lo si fa essiccare all'aria od in stufa a 50-60°. Si può completare la preparazione del pigmento sottoponendolo ad una calcinazione a 800-900° per 1-2 ore in un crogiolo chiuso; quando il prodotto è freddo lo si torna a lavare ed infine dopo essiccamento

si polverizza.

216. Idrosolfito di zinco. - L'idrosolfito di zinco si ottiene facendo reagire a freddo anidride solforosa su una sospensione acquosa di polvere di zinco:



Si sospendono ad es. 65 gr di polvere di zinco in circa 500 cm³ di acqua e nella sospensione, mantenuta sotto i 15° ed in energico movimento si fa gorgogliare dell'anidride solforosa (da 125 a 130 gr); quando solo più una piccola quantità di polvere di zinco rimane ancora inalterata si filtra. Si ha così una soluzione di idrosolfito di zinco a circa il 25% che per concentrazione nel vuoto e successivo raffreddamento fornisce il sale allo stato solido.

217. Solfossilato di zinco - formaldeide. - Una soluzione di questo composto ZnOH.HSO₂.COH₂ si ottiene sospendendo 45 gr di polvere di zinco in 300 cm³ di acqua addizionata di 155 gr di formalina al 40% e introducendo nella sospensione dell'anidride solforosa in quantità pari a 100-110 gr.

218. Solfato di zinco. - Il solfato di zinco cristallizzato ZnSO₄.7H₂O o vetriolo bianco si ottiene facendo agire su acido solforico diluito dello zinco metallico in rottami od in granaglia, oppure dell'ossido, del carbonato o del solfuro di zinco. La preparazione si conduce come per il cloruro di zinco (vedi n. 213), solo quando è terminata la separazione dell'idrossido di ferro, si concentra il filtrato sino a raggiungere la concentrazione di 1,45 (47° Bé.) alla ebollizione; per raffreddamento il solfato di zinco si depone in prismi incolori, che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria. Verso la fine della concentrazione si aggiunge un po' di acido solforico concentrato per trasformare in solfato neutro quello basico che si è formato per reazione idrolitica.

219. Fosfuro di zinco. - Il fosfuro di zinco normale Zn₃P₂ si prepara riscaldando in una storta di grès, nella quale si invia una corrente di idrogeno, una miscela formata da 100 p. di polvere di zinco e 35 p. di fosforo rosso. Risulta una massa cristallina grigiastra con lucentezza metallica, che gli acidi decompongono in gran parte sviluppando idrogeno fosforato; si polverizza facilmente ed è velenoso. Va conservato in recipienti chiusi.

220. Carbonato di zinco. - I. Il carbonato di zinco $ZnCO_3$ che si trova in natura nel minerale smithsonite si ottiene allo stato di polvere bianca amorfa facendo agire una corrente di anidride carbonica sopra una sospensione acquosa di carbonato basico di zinco, oppure precipitando a freddo una soluzione di solfato di zinco con una di bicarbonato sodico.

II. Aggiungendo alla soluzione di un sale di zinco una soluzione di carbonato sodico precipita il carbonato basico di zinco, chiamato anche idrocarbonato di zinco, di composizione variabile a seconda delle condizioni in cui si effettua la precipitazione e che si considera come una miscela di carbonato e di idrossido di zinco. Si presenta allo stato di polvere bianca, amorfa, solubile negli acidi. Per prepararlo si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di zinco cristallizzato in 400 cm^3 di acqua ed a parte 100 gr di carbonato sodico cristallizzato (o la quantità corrispondente di soda Solvay) in altri 400 cm^3 di acqua; si riscalda quest'ultima soluzione alla ebollizione e si introduce la prima versandola in piccolo getto sotto agitazione. Si lascia ancora bollire per 15-20 minuti onde far sparire lo stato gelatinoso del precipitato, il quale è in seguito raccolto, lavato con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non intorbida più quando la si addiziona di cloruro di bario ed infine si asciuga all'aria od in stufa ma non oltre i 50° .

221. Cianuro di zinco. - I. Adoperato nella zincatura galvanica il cianuro di zinco $ZnCy_2$ si prepara facendo reagire il cianuro di potassio sul solfato di zinco mantenuto in leggero eccesso:



Si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di zinco cristallizzato in circa 200 cm^3 di acqua, si neutralizza la soluzione che reagisce acida con alcune gocce di idrossido di sodio e si introduce agitando una soluzione di 45 gr di cianuro potassico in 100 cm^3 di acqua; il cianuro di zinco precipita allo stato di polvere cristallina bianca, insolubile in acqua, solubile in eccesso di cianuro potassico.

II. Il cianuro doppio di zinco e potassio $ZnCy_2 \cdot 2\text{ KCy}$ si ottiene allo stato di polvere bianca cristallina, assai solubile in acqua aggiungendo il cianuro di zinco ad una soluzione di cianuro potassico sino a che per agitazione prolungata non passa più in soluzione; dopo filtrazione si concentra sino a pellicola o si evapora a secchezza.

222. Amalgama di cadmio. - Il cadmio si unisce facilmente al mercurio fermando delle amalgame bianche che induriscono per cristallizzazione. Ad es. l'amalgama adoperata nelle pile campioni si ottiene riscaldando modera-

tamente in una capsula di porcellana 1 p. di limatura di cadmio puro, esente da zinco, con 7-8 p. di mercurio; essa fonde a circa 100° e diventa pastosa alla temperatura ordinaria. Volendo allontanare dall' amalgama l'eccesso di mercurio la si comprime in un sacchetto di pelle di camoscio; dai pori effluisce il mercurio in piccole goccioline.

223. Solfuro di cadmio. - Usato come colore con il nome di « giallo di cadmio » si ottiene allo stato di polvere amorfa precipitando la soluzione di un sale di cadmio con idrogeno solforato o con solfuro di sodio; a seconda della concentrazione della soluzione, della sua acidità e della temperatura alla quale si fa avvenire la precipitazione il solfuro di cadmio Cd S si separa con colore variante da giallo citrino all'aranciato. Lo si raccoglie e dopo lavaggio con acqua si fa asciugare all'aria od in stufa.

224. Nitrato di cadmio. - Trattando con acido nitrico il cadmio metallico in limatura, oppure l'idrossido, il carbonato od il solfuro, dalla soluzione eventualmente filtrata e concentrata il nitrato di cadmio si depone in cristalli incolori $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alquanto deliquescenti.

225. Rosso di cadmio. - Questo colore minerale si prepara riscaldando al rosso in un crogiolo chiuso una miscela formata da 60 gr di carbonato di cadmio, 25 gr di fiori di zolfo e 10 gr di selenio; quando la massa si è raffreddata la si polverizza, poi dopo lavaggio con acqua bollente si fa essiccare.

226. Argento metallico. - I. Nei laboratori chimici l'argento allo stato puro viene ottenuto di solito partendo dal cloruro di argento (vedi n. 227) spostandolo mediante zinco metallico:



È preferibile però trasformare il cloruro in cianuro sciogliendolo in una soluzione di cianuro potassico (vedi cianuro di argento, n. 232) e aggiungere la soluzione di polvere di zinco presa nella proporzione di circa 1,5 gr per ogni gr di argento esistente nella soluzione. Tosto l'argento si separa allo stato di polvere cristallina grigia; si lascia a sé per 24 ore agitando di tanto in tanto, poi si controlla se l'argento è tutto precipitato prelevando una porzione del liquido ed addizionandola di solfuro di sodio o di ammonio: si deve avere un precipitato bianco, mentre se esiste ancora dell'argento esso appare nero o bruno a causa della formazione del corrispondente solfuro. Quando la precipitazione è completa si raccoglie la polvere metallica, la si

lava con acqua e la si tratta alla temperatura ordinaria in una capsula con acido solforico diluito per sciogliere lo zinco ancora presente. Appena cessa lo sviluppo dell'idrogeno si torna a raccogliere la polvere grigia, la si lava con acqua, la si fa asciugare ed infine si fonde in un crogiolo in presenza di borace e di carbonato sodico secco, colando il metallo fuso in una lingottiera.

II. Si può anche sciogliere il cloruro di argento nella quantità strettamente necessaria di ammoniaca ed aggiungere la soluzione convenientemente diluita e portata alla ebollizione di un debole eccesso di bisolfito o di idrosolfito sodico; questi sali provocano la riduzione del composto argento diamminico liberando il metallo allo stato polveroso. Dopo riposo lo si raccoglie, lo si lava con acqua e si procede alla sua fusione.

III. Per isolare l'argento dalle sue leghe con il rame (argento monetato, rottami di argenterie, casse di orologi, ecc.) si riducono queste in piccoli frammenti e si trattano in una capsula con acido nitrico diluito con egual volume di acqua aggiungendo l'acido poco per volta onde moderare la reazione, che è bene far avvenire sotto la cappa o all'aperto a causa dello sviluppo di biossido di azoto. Quando il metallo è tutto disciolto, si trasporta la soluzione in un grosso bicchiere, si aggiunge ancora dell'acido nitrico (1-2 cm³ di acido del peso specifico 1,2 per ogni cm³ della soluzione), si introducono gli elettrodi costituiti per il catodo da una lamina di argento, per l'anodo da una lamina di platino e si elettrolizza con una corrente della densità normale di 0,1 amp. circa e la cui tensione si mantiene sotto 1,4 volt. Riscaldando a 50-60° l'argento si depone sul catodo mentre il rame rimane in soluzione.

IV. Vi sono parecchi metodi per ottenere le « idrosole di argento »; ne citiamo alcuni di quelli che utilizzano la riduzione per via chimica.

A. Impiegando come riduttore il tannino, a 100 cm³ di soluzione contenente gr 0,17 di (nitrato di argento per 1. si aggiungono alcune gocce di una soluzione a 1% di tannino all'etere preparata di recente e una goccia di carbonato sodico a 1%; riscaldando gradatamente si ottiene una soluzione colloidale di argento avente una colorazione variabile dal rosso al giallo.

B. Si prende un cm³ della soluzione di nitrato di argento citata in A e lo si porta a 10 cm³ con acqua distillata; si aggiunge poi goccia goccia una soluzione diluita di idrossido di idrazina riscaldando dolcemente; l'idrosola di argento presenta per trasparenza una colorazione gialla intensa.

V. Una « alcolsola di argento » colorata in blu si ottiene impiegando come riduttore la glicina (p-ossi-fenilglicina). Si mescolano 50 cm³ di colloidio al 6% con egual volume di alcol di 95°, si aggiungono 5 gr di nitrato da argento sciolti nel loro peso di acqua e diluiti con 10 cm³ di alcol e successivamente 100 cm³ di una soluzione preparata sciogliendo gr 0,4 di gli-

cina in un l. di alcol, filtrando l'insolubile eventuale. Lasciando in riposo a temperatura moderata si forma la soluzione colloidale blu. Distribuita in strato sottile sopra una lastra di vetro abbandona per evaporazione una pellicola blu violacea per trasparenza, verde giallastra per riflessione.

227. Cloruro di argento. - Il cloruro di argento AgCl è ottenuto precipitando una soluzione di nitrato di argento con un leggero eccesso di acido cloridrico diluito o di una soluzione di cloruro di sodio; il precipitato bianco grumoso si raccoglie su un filtro, si lava con acqua sino a che l'acqua di lavaggio non dà più la reazione dell'anione cloro (nessun intorbidamento per addizione di qualche goccia di nitrato di argento) e si asciuga. Come è noto alla luce diventa rapidamente violetto e poi nero.

228. Tiosolfato di argento. I. Il tiosolfato (iposolfito) di argento $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ è ottenuto allo stato di sale doppio con il tiosolfato di sodio sciogliendo il cloruro di argento in una soluzione di tiosolfato sodico.

II. Una soluzione del sale doppio si prepara aggiungendo ad una soluzione di 10 gr di nitrato di argento in 100 cm^3 di acqua una soluzione di tiosolfato di sodio cristallizzato (circa 147 gr) sino a che il precipitato bianco che si è formato in un primo tempo sia totalmente disciolto. La soluzione si concentra poi su bagnomaria a bassa temperatura; a caldo si separa del solfuro di argento nero.

229. Nitrito di argento. - Adoperato nelle sintesi organiche di nitrito di argento AgNO_2 si prepara mescolando una soluzione concentrata e tiepida di 17 p. di nitrato di argento con una soluzione egualmente concentrata e tiepida di 10 p. di nitrito potassico; lasciando raffreddare il nitrito di argento si depone in cristalli aghiformi che si raccolgono per filtrazione alla pompa; si lavano con un po' di acqua e si asciugano all'aria.

230. Nitrato di argento. - I. Il nitrato di argento AgNO_3 puro si ottiene sciogliendo in acido nitrico l'argento fino al 99,9% ottenuto per affinaggio elettrolitico. Si prendono ad es. 10 gr di questo metallo ridotto in piccoli pezzi e si trattano in una capsula con 150 gr di acido nitrico concentrato allungati con 50 cm^3 di acqua; si modera la reazione accompagnata dalla liberazione di vapori rosso-bruni di biossido di azoto (si lavora sotto la cappa od all'aperto), ma verso la fine si riscalda moderatamente per completare l'attacco dell'argento. Quando questo si è tutto disciolto si fa evaporare su bagno di sabbia sino a che per raffreddamento il nitrato di argento cristallizza in tavole rombiche. L'acqua madre nuovamente concentrata fornisce una nuova quantità di cristalli.

Se essi non hanno reazione neutra al tornasole e quindi trattengono dell'acido nitrico si riscaldano sino a fusione, riprendendo poi il residuo con circa 1/5 del suo peso di acqua bollente e lasciando cristallizzare per raffreddamento.

II. Impiegando argento in lega con il rame (argento monetato, medaglie, rottami di argenterie, ecc.) qualora non si proceda all'isolamento del metallo puro (vedi n. 226-III) si fa sciogliere la lega in acido nitrico, ma poi si evapora su bagno di sabbia la soluzione nitrica sino a secchezza ed il residuo si fonde in un crogiolo di porcellana; mentre il nitrato di argento rimane inalterato se non si innalza troppo la temperatura, il nitrato di rame si decompone in ossido nero con sviluppo di biossido di azoto e di ossigeno. La decomposizione è terminata quando una piccola quantità della massa trattata con acqua fornisce per filtrazione una soluzione limpida che non si colora in azzurro per addizione di ammoniacca. Si lascia allora raffreddare, si riprende il residuo con poca acqua bollente, si filtra e si fa cristallizzare.

Per quanta cura si abbia nel riscaldare a fusione la miscela dei nitrati di argento e di rame una certa quantità del primo si decompone, per cui l'ossido di rame contiene delle quantità apprezzabili di ossido e di nitrito di argento; si recupera questo metallo sciogliendo il prodotto solido in acido solforico o nitrico e precipitando l'argento con acido cloridrico o con una soluzione di cloruro di sodio.

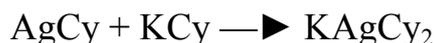
231. Arseniato di argento. - Si ottiene come precipitato di color rosso mattone della formula Ag_3AsO_4 aggiungendo una soluzione di arseniato sodico ad una di nitrato di argento:



Per avere una precipitazione completa è necessario neutralizzare l'acido nitrico che si mette in libertà; la neutralizzazione può essere fatta con ammoniacca diluita.

232. Cianuro di argento. - I. Il cianuro di argento AgCy si ottiene come precipitato bianco aggiungendo ad una soluzione di nitrato di argento del cianuro di potassio mantenuto in difetto; allo stato secco è una polvere bianca che imbrunisce alla luce. Il precipitato ottenuto dal cianuro di potassio commerciale contiene anche cianato, carbonato di argento ed altri sali.

II. Se il cianuro alcalino è adoperato in eccesso il cianuro di argento si scioglie passando allo stato di argentocianuro potassico (cianuro doppio di argento e potassio):



dalla cui soluzione concentrata si depone in cristalli ottaedrici. Lo si ottiene anche sciogliendo il cloruro di argento appena precipitato in un eccesso di cianuro potassico preso in una soluzione concentrata.

233. Rame metallico. - I. A. Il « rame precipitato o cemento di rame » si ottiene spostando il rame dalle soluzioni dei suoi sali mediante ferro; possono venir adoperati anche lo zinco, l'alluminio ed il magnesio purché si tratti di metalli commerciali, quelli puri agiscono solo se in coppia con altri metalli, ad es. platino. Impiegando il ferro si prepara ad es. una soluzione di solfato di rame e vi si aggiunge un eccesso di ferro metallico (25 gr circa per 100 gr del sale rameico) allo stato di tornitura, lasciando il tutto alla temperatura ordinaria o riscaldando a 50-60° se si vuole accelerare la reazione. Quando tutto il rame è stato precipitato si raccoglie la polvere fangosa rosso bruna, si tolgono i pezzi di ferro rimasti inalterati, poi la si lava a freddo con acido solforico diluito per sciogliere le particelle di ferro ancora presenti e dopo un lungo lavaggio con acqua si fa asciugare.

B. Il rame precipitato possiede delle buone attività catalitiche. Un prodotto particolarmente attivo, soprattutto nella decomposizione dei sali di diazonio e paragonabile al « Naturkupfer C » di Kahlbaum, si ottiene procedendo nel modo seguente: in un pallone della capacità di 1,5 l. si introducono 300 gr di zinco in granaglia e 80 gr di bicromato sodico finemente macinato; si aggiungono impiegando circa 10 minuti 650 cm³ di acido cloridrico concentrato. La reazione che si produce è molto viva e l'idrogeno che si sviluppa rende l'atmosfera inerte; la soluzione prende un colore verde cupo che passa al blu. Si filtra in un flacone riempito di anidride carbonica e si aggiunge una soluzione di 60 gr di solfato di rame in 350 cm³ di acqua ghiacciata. La riduzione è istantanea. Si raccoglie il metallo, lo si lava per decantazione con acqua, poi con alcol prima di 95° indi assoluto, infine con benzina, si secca nel vuoto e si conserva in un flacone ben chiuso.

II. Il rame precipitato si lega facilmente con il mercurio. Le amalgame preparate con 30-45% di rame sono plastiche a caldo ma induriscono per raffreddamento. Si trituranò ad es. in un mortaio riscaldato 30 gr di cemento di rame con alcuni cm³ di nitrato di mercurio, poi si aggiunge un po' di acqua calda e successivamente 70 gr di mercurio, continuando a tritare ed a riscaldare sino a massa omogenea. L'amalgama risultante, tolta dall'acqua può essere plasmata in qualsiasi forma; diventa poco a poco dura tanto da poter essere levigata al brunitoio, lavorata al martello, ecc.

III. Il « rame colloidale » si può ottenere trattando una soluzione molto diluita di solfato cuproammonico (vedi n. 241) con una soluzione di solfato

di idrazina e riscaldando dolcemente; la idrosola appare rosso-bruna per riflessione e azzurra per trasparenza.

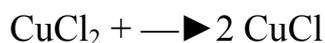
234. Ossido rameoso. - L'ossido rameoso Cu_2O , polvere di color rosso più o meno vivo, si ottiene per riduzione dell'idrossido rameico con glucosio o con zucchero invertito. Ad es. si prepara una soluzione di questa sostanza zuccherina (miscela di destrosio e di levulosio) riscaldando alla ebollizione per qualche minuto una soluzione di saccarosio (zucchero comune) addizionata di alcune gocce di acido cloridrico concentrato. A parte si prepara una soluzione di solfato di rame. Vi si fa sciogliere dell'acido tartarico o citrico e poi si aggiunge un eccesso di soda caustica, la quale per la presenza dell'acido organico non provoca la precipitazione dell'idrossido rameico, ma lo tiene in soluzione formando un liquido di color azzurro intenso. Portando questo alla ebollizione ed aggiungendo la soluzione zuccherina l'idrossido rameico è ridotto in idrossido rameoso giallo, il quale si disidrata nell'ossido corrispondente.

235. Ossido rameico. - I. L'ossido rameico CuO od ossido nero di rame può ottenersi riscaldando il rame all'aria o in una corrente di ossigeno. Si prende ad es. una ciotola di terra refrattaria, vi si pone della tornitura di rame e la si riscalda per alcune ore rimescolandola di tanto in tanto; non si deve riscaldare a temperatura troppo elevata perché l'ossido nero già formatosi potrebbe ridursi, a contatto del rame non ancora ossidato, in ossido rameoso. Quando la tornitura è diventata omogeneamente nera, battendola su un setaccio si stacca l'ossido rameico allo stato di polvere, che conviene riscaldare ancora per qualche tempo all'aria per ossidare le piccole quantità dell'ossido inferiore che possono essersi formate. Si ripete il trattamento sul rame non ossidato sino a che tutto è stato trasformato.

II. Un altro metodo di preparazione consiste nel calcinare al rosso il nitrato od il carbonato di rame. Con il primo sale si ha la liberazione contemporanea di biossido di azoto e di ossigeno e la reazione può venir effettuata come è stato indicato al n. 38; con il carbonato si ha sviluppo di anidride carbonica (vedi n. 74) e si ottiene un ossido nero più denso e meno igroscopico.

III. Più comodamente lo si ottiene decomponendo alla ebollizione una soluzione di solfato di rame con idrossido di sodio versato goccia a goccia e sotto agitazione sino a che il liquido è incolore; la soda caustica determina la formazione dell'idrossido rameico il quale a caldo si disidrata passando allo stato di ossido. La polvere fina nera si raccoglie, si lava con acqua bollente sino a reazione neutra, poi si essicca all'aria od in stufa.

236. Cloruro rameoso. - I. Il cloruro rameoso CuCl si ottiene come polvere bianca che se umida si ossida rapidamente all'aria diventando verde, facendo bollire una soluzione di cloruro rameico con rame metallico preferibilmente in presenza di acido cloridrico:



Si introducono ad es. in un pallone 42 gr di cloruro rameico cristallizzato, 35 gr di rame in tornitura o meglio rame precipitato e 200 cm^3 di acido cloridrico concentrato diluiti con 100 cm^3 di acqua; si fa bollire dolcemente sino a che il liquido che assume ben presto una colorazione bruna, sia diventato quasi incolore. Lo si separa allora per decantazione dall'eccesso di rame e lo si versa in circa 1 l. di acqua fredda; tosto si separa il cloruro rameoso, che si raccoglie rapidamente su un filtro, si comprime, si lava con alcol e si secca nel vuoto su acido solforico. Volendolo conservare è bene tenerlo in recipiente chiuso sotto uno strato di acqua bollita ed al riparo dalla luce.

II. Si può prepararlo anche facendo bollire sino a decolorazione una soluzione di 10 gr di solfato di rame, 20 gr di cloruro sodico in 100 cm^3 di acqua addizionata di 10 gr di tornitura di rame sgrassata; il liquido decolorato è poi versato in 200 cm^3 di acqua acidulata con acido acetico (10-20 gr). Il cloruro rameoso che precipita si raccoglie nel modo sopra descritto.

III. La soluzione cloridrica del cloruro rameoso è adoperata come reattivo nell'analisi dei gas perché assorbe facilmente l'ossido di carbonio e l'idrogeno fosforato. Può venir preparata direttamente facendo digerire a caldo sino a decolorazione 40 gr di ossido rameico, 40 gr di tornitura di rame e 450 cm^3 di acido cloridrico concentrato.

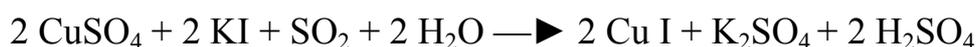
IV. La soluzione ammoniacale del cloruro rameoso, anch'essa adoperata nell'analisi gasometrica, particolarmente per l'assorbimento dell'ossido di carbonio, dell'acetilene, ecc., si ottiene agitando 20 gr di cloruro rameoso con una soluzione di 25 gr di cloruro ammonico in 75 cm^3 di acqua e aggiungendo 350 cm^3 di ammoniaca della densità 0,910. Si conserva in recipienti chiusi contenenti del filo di rame.

237. Cloruro rameico. - I. Il cloruro rameico $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si prepara scaldando della tornitura di rame con acido cloridrico concentrato addizionato di una piccola quantità di acido nitrico per facilitare l'attacco del metallo che è piuttosto lento. Il liquido bruno si evapora sino a secchezza per scacciare l'eccesso di acidi; il residuo giallo bruno si riprende con poca acqua calda, si filtra e si fa cristallizzare. Si ottengono dei cristalli aghiformi verdi, deliquescenti.

II. Si scioglie l'ossido od il carbonato rameico in acido cloridrico concentrato; la soluzione verde si concentra sino a che segna all'ebollizione 45° Bé.

238. Ossicloruro di rame. - Il composto della formula $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ che costituisce il minerale atacamite e prende comunemente il nome di ossicloruro di rame viene ottenuto lasciando ossidare all'aria il cloruro rameoso; il color bianco del prodotto passa poco a poco al verde, colore del cloruro basico di rame. L'ossidazione è più rapida se avviene a caldo. Si forma anche inviando una corrente di aria nelle soluzioni del cloruro rameoso in cloruro di sodio riscaldate a 70-80°.

239. Ioduro rameoso. - Si ottiene aggiungendo ad una soluzione di solfato di rame una soluzione di ioduro potassico in presenza di anidride solforosa, la quale evita la formazione di iodio allo stato libero:



Ad es. si sciolgono 5 gr di solfato di rame cristallizzato in circa 60 cm³ di acqua, si satura la soluzione di anidride solforosa e successivamente si introducono 8 gr di ioduro potassico sciolti in 20 cm³ di acqua e si agita; si forma subito il precipitato bianco di ioduro rameoso che si raccoglie per filtrazione, si lava con acqua contenente un po' di anidride solforosa disciolta e si fa essiccare in stufa.

240. Solfato di rame. - I. La preparazione dell'anidride solforosa per riscaldamento dell'acido solforico con rame descritta al n. 20-I lascia come residuo una soluzione solforica di solfato di rame cristallizzato $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. L'attacco del rame con l'acido solforico avviene molto lentamente, ma lo si può rendere più rapido aggiungendo all'acido solforico alcuni cm³ di acido nitrico concentrato.

II. La formazione del solfato di rame si compie in breve tempo se si fa agire sul rame una miscela di acido solforico e di acido nitrico. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di rame in tornitura, si aggiungono 150 gr di acido solforico concentrato, 168 gr di acido nitrico della densità 1,26 e 1350 cm³ di acqua, e si riscalda con piccola fiamma affinché la reazione avvenga con moderazione. Quando tutto il rame è disciolto si porta alla ebollizione per qualche minuto, poi si filtra se è necessario, si concentra sino a 30-32° Bé. e si lascia cristallizzare.

III. Si ottiene il solfato di rame facendo agire acido solforico diluito sull'ossido rameico (vedi n. 235) o sul carbonato di rame (vedi n. 245); 100 gr

di ossido di nero di rame richiedono circa 500 cm³ di acido solforico a 20° Bé. Il trattamento si effettua a caldo. La soluzione risultante si concentra e si lascia raffreddare affinché il solfato di rame cristallizzi.

IV. Si può determinare la formazione del solfato di rame trattando a caldo il rame granulato con acido solforico a 25-30° Bé. in presenza di una forte corrente di aria; l'ossigeno di questa ossida il rame e l'ossido nero man mano che si genera viene disciolto dall'acido solforico e trasformato in solfato di rame. Quando il metallo non è più attaccato si separa la soluzione solforica del sale rameico e la si fa cristallizzare.

V. Dalle leghe di rame e stagno (tornitura e rottami di bronzo) si ricava del solfato di rame attaccandole con acido nitrico della densità 1,2-1,3, il quale trasforma il rame in nitrato e fa passare lo stagno allo stato di acido metastannico (vedi n. 294). Dopo separazione di questo, facilitata dall'aggiunzione di acqua calda, si fa bollire la soluzione di nitrato di rame addizionata di un leggero eccesso di acido solforico, prolungando l'ebollizione sino a quando non si svolgono più vapori nitrosi. Dalla soluzione portata alla concentrazione opportuna cristallizza il solfato di rame.

VI. Dalle leghe di rame e zinco (tornitura e rottami di ottone) si può ottenere del solfato di rame procedendo nel modo seguente: si attacca il metallo con acido nitrico della densità 1,2, si diluisce con acqua continuando a far bollire per qualche minuto; dopo separazione per filtrazione del residuo insolubile si porta all'ebollizione e si aggiunge un leggero eccesso di soda caustica per precipitare il rame allo stato di ossido nero (vedi n. 235), il quale è raccolto, lavato con acqua e sciolto a caldo in acido solforico. La soluzione di solfato di rame così ottenuta si concentra sino a cristallizzazione. La soluzione alcalina ottenuta nella separazione dell'ossido di rame contiene zinco sodico Na₂ZnO₂.

241. Solfato cupriammonico. . I. Il solfato cupriammonico (solfato doppio di rame ed ammonio) della formula CuSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O si prepara per cristallizzazione di una soluzione contenente solfato di rame e solfato di ammonio. Ad es. si fanno sciogliere all'ebollizione 50 gr di solfato di rame cristallizzato e 25 gr di solfato di ammonio in 150 cm³ di acqua; dalla soluzione azzurra si depongono per raffreddamento dei cristalli prismatici azzurro chiari, che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria.

II. Si indica comunemente con lo stesso nome di solfato cupriammonico il solfato di cupritetrammino Cu(NH₃)₄·SO₄ che si ottiene trattando la soluzione di solfato rameico con ammoniaca. Si prendono ad es. 50 gr di solfato di rame cristallizzato e si sciolgono a caldo in 250 cm³ di acqua; alla soluzione calda si aggiunge a piccole frazioni, agitando vigorosamente, dell'ammoniaca concentrata sino a che il precipitato verdastro che si è prodotto

sia totalmente disciolto ed il liquido sia limpido e intensamente colorato in azzurro. Lo si pone poi in un vaso di vetro profondo, ad es. in un cilindro con piede e si aggiunge un egual volume di alcol di 90° avendo cura di non mescolare i due liquidi; a tale scopo si fa colare l'alcol con precauzione lungo le pareti del cilindro. Si copre poi questo con una lastra di vetro e lo si lascia in riposo per 24 ore. L'alcol si diffonde poco a poco nella soluzione del sale cupritetramminico e ne determina la separazione in bei cristalli aghiformi intensamente azzurri, contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione. Si raccolgono, si asciugano rapidamente fra fogli di carta da filtro e si conservano in flaconi chiusi; all'aria perdono poco a poco ammoniaca trasformandosi in solfato basico di rame.

242. Nitrato di rame. - I. Si ottiene questo sale per azione dell'acido nitrico sul rame ed è quindi il sottoprodotto della preparazione dell'ossido di azoto (vedi n. 35-1). La soluzione nitrica del nitrato rameico che rimane nel pallone viene evaporata a bagnomaria o con una piccola fiamma sino a secchezza; il residuo si riprende con un po' di acqua bollente in modo da avere una soluzione a 55° Bé.; per raffreddamento si ottengono dei cristalli prismatici blu della formula $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se la deposizione dei cristalli ha luogo sopra i 25° i cristalli sono triidrati.

II. Si può anche preparare il nitrato di rame sciogliendo l'ossido rameico, il carbonato od il solfuro di rame in acido nitrico; con i due primi conviene impiegare acido nitrico diluito, con il solfuro acido più concentrato fatto agire alla temperatura dell' ebollizione. La soluzione del nitrato di rame si concentra e si fa cristallizzare come sopra si è detto.

III. Il nitrato di rame ammoniacale è vantaggiosamente adoperato in sostituzione del cloruro di rame ammoniacale (vedi n. 236-IV) nell'analisi gascometrica dell'acetilene. Il reattivo per l'assorbimento di questo idrocarburo si prepara sciogliendo 1 gr di nitrato di rame cristallizzato in un po' di acqua, aggiungendo 4 cm³ di ammoniaca concentrata e poi 3 gr di cloridrato di idrossilamina; si agita sino a decolorazione e poi si porta il volume della soluzione a 50 cm³. Si conserva in recipienti di vetro chiuso in presenza di un filo di rame pulito.

243. Arsenito di rame. - Aggiungendo ad una soluzione di solfato di rame una soluzione di arsenito sodico precipita l'arsenito monoacido di rame:



come massa amorfa verde giallastra; costituisce il « verde di Scheele »

adoperato una volta come colore minerale ed oggi come insetticida in agricoltura. In questa applicazione si preferisce però sostituirlo con l'acetoarsenito di rame (vedi n. seguente).

244. Acetoarsenito di rame. - Chiamato anche « verde di Parigi o di Schweinfurt, verde imperiale », questo composto si adoperava ancora come colore minerale per quanto sia velenoso e costituisce un ottimo mezzo per la distruzione degli insetti roditori delle foglie delle piante fruttifere e delle larve delle zanzare. La sua composizione chimica non è costante. Può venir ottenuto trattando a caldo l'arsenito di rame con acido acetico diluito, ma si produce con una tinta verde più brillante se l'arsenito di rame si fa bollire dapprima con un po' di carbonato di rame ed in seguito si lascia digerire a caldo con acido acetico diluito. Quando cessa lo sviluppo dell'anidride carbonica, si raccoglie il precipitato, lo si lava con acqua e successivamente lo si essicca all'aria od in stufa ma a bassa temperatura.

245. Carbonato basico di rame. - Precipitando la soluzione di un sale di rame con carbonato sodico si ottengono dei carbonati basici od idrocarbonati di rame la cui composizione varia a seconda della concentrazione delle soluzioni e della temperatura. Ad es. si sciolgono 30 gr di solfato di rame cristallizzato in 150 cm³ di acqua ed a parte 20 p. di soda Solvay anch'essi in 150 cm³ di acqua; versando la seconda soluzione fredda nella prima si separa un precipitato azzurro verdastro chiaro di carbonato basico, che si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si asciuga all'aria.

Il precipitato lasciato a contatto per qualche ora ad una temperatura di 90° in presenza di una piccola quantità di carbonato sodico assume una colorazione più verde e si avvicina nella sua composizione alla malachite.

Secondo Becquerel si ottengono dei bei cristalli di malachite artificiale introducendo dei pezzi di marmo in una soluzione di nitrato di rame a 12° Bé., poi quando si sono ricoperti di cristalli di questo sale immergendoli in una soluzione di bicarbonato sodico a 5° Bé.; poco a poco i cristalli di nitrato di rame si trasformano nel carbonato basico corrispondente alla malachite.

246. Cianuro di rame. - I. Il cianuro rameico CuCy₂ si ottiene decomponendo una soluzione di solfato di rame con la quantità strettamente necessaria di cianuro potassico; conviene neutralizzare dapprima con della soda caustica molto diluita la soluzione del sale rameico evitando così che l'acidità di essa provochi la decomposizione di una parte del cianuro alcalino e quindi lo sviluppo di acido cianidrico. Il cianuro rameico è poco stabile e tende a passare allo stato di cianuro rameoso con sviluppo di dicianogeno

(vedi n. 77).

II. Il cianuro rameico si scioglie in eccesso di cianuro potassico; dalla soluzione concentrata si separano dei cristalli bianchi del cianuro doppio di rame e potassio $\text{CuCy}_2 \cdot 2\text{KCy}$, molto solubili in acqua.

247. Ferrocianuro di rame. - I. Si prepara questo composto allo stato di polvere rossobruna aggiungendo alla soluzione di solfato di rame una di ferrocianuro potassico (vedi n. 109):



Il precipitato si raccoglie, si lava e si essicca.

II. Se in una soluzione diluita di solfato di rame si pone un cristallino di ferrocianuro potassico o viceversa se in una soluzione diluita di questo sale si in traduce un piccolo cristallo di solfato di rame, si forma attorno al cristallo una pellicola di ferrocianuro rameico permeabile all'acqua ma non ai cationi di rame ed agli anioni ferrocianuro; essa finisce per racchiudere una soluzione salina concentrata il cui volume aumenta continuamente dilatando la pellicola per la pressione osmotica crescente che essa esercita. Si ottiene così una « vegetazione minerale » di aspetto arborescente.

248. Mercurio metallico. - I. La preparazione in piccolo del mercurio non è agevole, tuttavia indichiamo un metodo adatto per ottenerlo non solo dal cinabro naturale od artificiale, ma anche dai composti residuali ricchi in mercurio che si ottengono in alcune operazioni. Si mescolano pesi eguali di cinabro o di un altro composto e di calce spenta, si aggiunge un po' di limatura di ferro e si introduce il tutto in una storta di grès o di ferro che si dispone sopra un fornello molto inclinata verso il basso; l'estremità del collo si unisce ad un grosso tubo di gomma che si fa pescare in un vaso contenente acqua fredda. Riscaldando fortemente il mercurio si libera, distilla e si condensa nell'acqua; lo si separa alla fine per decantazione o con l'aiuto di una boccia a rubinetto e se occorre lo si purifica.

II. Il mercurio del commercio contiene sovente delle piccole quantità di altri metalli, come piombo, rame, zinco, ecc. La purificazione può effettuarsi in diversi modi, fra cui indichiamo i seguenti:

A. Si tratta il mercurio con acido nitrico al 20% agitando rapidamente (è preferibile usare un agitatore rotante): dopo alcune ore si decanta il liquido acido, si lava il mercurio con acqua sino a reazione neutra, poi lo si filtra su un doppio filtro di carta secca sul cui fondo sono stati praticati con uno spillo alcuni forellini.

B. Il trattamento con acido nitrico si effettua anche con il dispositivo in-

dicato da Ostwald. Si prende un tubo di vetro alto 120-150 cm e del diametro di 3-5 cm, la cui estremità viene piegata a sifone ed appuntita (è più comodo innestare al tubo tenuto verticalmente, con l'aiuto di un tappo di gomma, un piccolo tubicino piegato a sifone); essa termina in un recipiente collettore. Si introduce dapprima un po' di mercurio puro in modo che riempia il sifone senza però sorpassarne la parte più alta, poi si versa nel tubo dell'acido nitrico al 20% e mediante un piccolo imbuto si lascia cadere dall'alto il mercurio da purificare, il quale scendendo viene a contatto con l'acido nitrico raccogliendosi sul fondo per poi effluire dal sifone. Si ripete tre o quattro volte il passaggio del mercurio nel tubo, poi lo si lava con acqua e lo si raccoglie come è detto sopra.

C. Si invia attraverso il mercurio riscaldato a 50-60° una corrente di aria: dopo parecchie ore si forma alla superficie una pellicola di ossidi che si elimina filtrando il mercurio attraverso una pelle di camoscio.

249. Ossido mercurico. - I. La varietà cristallina di ossido mercurico HgO colorata in rosso si ottiene decomponendo con il calore il nitrato mercurico:



L'operazione si effettua in una capsula riscaldata su bagno di sabbia oppure, quando si vuole raccogliere il biossido di azoto, in una storta procedendo come è stato indicato al n. 38. Comunque è necessario mantenere la temperatura sotto i 450° alla quale l'ossido mercurico si decompone nei suoi costituenti.

II. Un processo meno rapido ma che conduce ad un prodotto di color rosso più vivo consiste nel riscaldare in un matraccio posto sopra un bagno di sabbia:

mercurio	50 gr
acido nitrico d. 1,26	75

Il metallo si scioglie formando una miscela di nitrati mercurioso e mercurico; quando la soluzione è completa si riscalda un po' più forte per evaporare il liquido e decomporre i due nitrati. La reazione è terminata quando non si sviluppano più i vapori nitrosi ed introducendo nel matraccio un agitatore di vetro questo esporta un po' di prodotto colorato in rosso vivo e non più in rosso giallastro. Il prodotto si lava più volte con acqua e si fa essiccare.

III. L'ossido di mercurio amorfo colorato in giallo si ottiene decomponendo la soluzione di un sale mercurico con un leggero eccesso di idrossido di sodio:



Il precipitato che si forma si lava per decantazione con acqua sino a completa eliminazione dei sali solubili, poi lo si raccoglie su di un filtro e lo si asciuga a bassa temperatura.

250. Solfuro mercurico. - I. La varietà amorfa nera si ottiene precipitando la soluzione di un sale mercurico con idrogeno solforato o con solfuro di sodio o di ammonio, od ancora applicando l'antico metodo delle farmacopee, cioè tritutando a lungo in un mortaio 1 p. di mercurio con 2 p. di zolfo sino a che la massa ha preso una colorazione nera uniforme; il prodotto risultante si lava poi più volte con solfuro di carbonio per allontanare l'eccesso di zolfo.

II. Il solfuro mercurico cristallizzato che si trova in natura nel cinabro e per il suo colore rosso vivo è adoperato come pigmento sotto il nome di « vermiglione », si prepara per via secca o per via umida.

A. Nel processo per via secca si fa sublimare il solfuro mercurico nero proveniente dalla triturazione del mercurio con zolfo impiegato però in proporzioni minori: 1 p. di mercurio e 0,5 p. di zolfo. La massa nera è introdotta in un crogiolo e riscaldata dapprima con moderazione per eliminare l'eccesso di zolfo, poi chiudendo il crogiolo con il coperchio che si mantiene freddo collocandovi sopra una capsula od un altro recipiente contenente dell'acqua. Si innalza la temperatura per sublimare il solfuro mercurico. Questo si raccoglie sul coperchio come polvere rossobruna che per macinazione prende un color rosso scarlatto.

B. Nel procedimento per via umida si prepara il solfuro mercurico per triturazione prolungata di 50 gr di mercurio con 20 gr di zolfo in un mortaio riscaldato; il prodotto che deve presentare una bella tinta nera si spappola in una capsula con 50 cm³ di soluzione di polisolfuro di sodio (vedi n. 122) a 22° Bé., si aggiungono ancora 60 cm³ di soda caustica a 40° Bé. e si riscalda in una stufa a 60° sostituendo di tanto in tanto l'acqua che evapora. Dopo qualche ora il solfuro mercurico nero comincia ad assumere lo stato cristallino, ciò che è indicato dall'apparire di particelle rosse; si prolunga il riscaldamento sino a che tutta la massa ha preso tale colorazione. A questo punto si toglie il prodotto dalla capsula, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare.

251. Cloruro mercurioso. - 1. Il cloruro mercurioso HgCl o calomelano si prepara sciogliendo 100 gr di nitrato mercurioso in acido nitrico diluito a 1:10 e addizionando la soluzione di acido cloridrico diluito sino a che cessa la precipitazione (occorrono all'incirca 50 gr di acido cloridrico d. 1,17 che

si allungano con 200 cm³ di acqua). Il precipitato bianco amorfo che si è formato secondo l'equazione:



si raccoglie su un filtro, si lava con acqua bollente sino a reazione neutra, poi si secca in stufa.

II. Allo stato di polvere cristallina lo si può ottenere per sublimazione di una miscela molto intima di cloruro mercurico e di mercurio. Ad es. si triturano a lungo 40 gr di cloruro mercurico bagnati con 3-4 cm³ di acqua e 30 gr di mercurio; quando la miscela ha assunto un color grigio omogeneo ed appare priva di goccioline di mercurio la si asciuga in stufa ed una volta secca la si introduce in un pallone della capacità di 150 cm³ collocato su un bagno di sabbia, avendo cura che la sabbia giunga un po' sopra il livello della miscela. Si riscalda elevando gradatamente la temperatura; quando questa raggiunge i 420-440° il calomelano comincia a sublimare raccogliendosi nella parte fredda del pallone. Terminata la sublimazione si rompe il recipiente, si stacca il cloruro mercurioso, lo si polverizza, lo si lava a lungo con acqua bollente e poi lo si fa asciugare in stufa.

III. Si può anche sublimare una miscela formata da 8 gr di mercurio, 18 gr di solfato mercurico e 26 gr di cloruro sodico disidratato, nel qual caso come residuo rimane del solfato di sodio.

252. Cloruro mercurico. - I. Il cloruro mercurico HgCl₂ più noto sotto il nome di sublimato corrosivo, si prepara sublimando una miscela di solfato mercurico e di cloruro sodico:



Si prendono ad es. 50 gr di solfato mercurico (vedi n. 256), 50 gr di cloruro sodico disidratato e si mescolano ben bene con 5 gr di biossido di manganese, il quale si oppone alla formazione del cloruro mercurioso. La miscela si pone in un palloncino da 150 cm³ che si colloca su un bagno di sabbia in modo che questa giunga sin sopra la miscela. Si riscalda elevando gradatamente la temperatura sino a che il cloruro mercurico sublima condensandosi alla sommità e nel collo del palloncino. Quando la reazione è terminata si rompe il recipiente, si toglie la crosta bianca di sublimato corrosivo e lo si depura per cristallizzazione dall'acqua bollente o dall' alcol caldo. Per evitare che i vapori di cloruro mercurico eventualmente non condensati si diffondano nell'ambiente l'operazione si fa sotto la cappa.

II. Riesce più comodo il metodo che consiste nel sciogliere il mercurio

in acqua regia:



Si pongono ad es. 30 gr di mercurio in una capsula e si aggiungono 150 cm³ di acqua regia preparata al momento dell'uso mescolando volumi eguali di acido cloridrico e di acido nitrico entrambi concentrati; si riscalda moderatamente sotto la cappa. Quando tutto il mercurio è stato disciolto si evapora prima a piccola fiamma, poi su bagnomaria sino a secchezza, si scioglie il residuo in acqua bollente (circa 100 cm³), si filtra su filtro a caldo e si lascia raffreddare; il cloruro mercurico si separa in cristalli prismatici che si raccolgono, si lavano con poca acqua fredda e si fanno asciugare all'aria od in stufa, ma a temperatura inferiore a 100°.

253. Ioduro mercurioso. - I. Si trituranò in un mortaio 20 gr di mercurio e 10 gr di iodio con una piccola quantità di alcol; quando la massa pastosa ha preso una tinta verde cupo e non lascia più scorgere delle goccioline di mercurio, si lava rapidamente con alcol per allontanare il ioduro mercurico che può essersi formato. Per cristallizzazione dall'anilina bollente lo si ottiene allo stato di cristalli gialli. Portato a 70° diventa rosso ma ritorna al colore primitivo per raffreddamento.

II. Si sciolgono 60 gr di nitrato mercurioso in circa un l. di acqua addizionata di 10 cm³ di acido nitrico e nella soluzione si lascia cadere goccia a goccia una soluzione di 25 p. di ioduro potassico in 50 cm³ di acqua; si lascia in riposo per 24 ore in luogo buio, poi si raccoglie il precipitato verdastro, lo si lava con acqua e lo si secca al riparo della luce, che lo decompone in mercurio e ioduro mercurioso.

254. Ioduro mercurico. - I. Il ioduro mercurico HgI₂ si ottiene allo stato di polvere cristallina di un bel rosso facendo agire ioduro potassico su cloruro mercurico. Ad es. si sciolgono 8 gr di sublimato corrosivo in 100 cm³ di acqua fredda e vi si aggiunge agitando una soluzione di 10 gr di ioduro potassico in 50 cm³ di acqua. Le prime porzioni di questa soluzione danno origine ad un precipitato rosa pallido di cloroioduro HgCl₂.HgI₂, ma poi continuando ad aggiungere il ioduro potassico si forma il corrispondente sale mercurico. Lo si raccoglie, lo si lava con acqua e lo si fa cristallizzare dall'alcol bollente.

II. Meno puro si ottiene tritutando a lungo 10 gr di mercurio con 13 gr di iodio in presenza di un po' di alcol.

255. Iodomercurati. - Il ioduro mercurico forma con i ioduri metallici

dei sali complessi detti iodomercurati.

Il iodomercurato di potassio K_2HgI_4 si ottiene sciogliendo il ioduro mercurico in una soluzione di ioduro potassico e la sua soluzione addizionata di potassa caustica costituisce il noto reattivo di Nessler adoperato per la ricerca delle tracce dei sali ammoniacali.

Il iodomercurato di rame si ottiene precipitando una soluzione di iodomercurato potassico con una soluzione di solfato di rame saturata di anidride solforosa; è una polvere cristallina rossastra alla temperatura ordinaria, di color bruno cioccolato a 60-70°.

Aggiungendo ioduro mercurico ad una soluzione di ioduro di argento in ioduro potassico si ottiene il iodomercurato di argento, sostanza di color giallo citrino che a 90-100° diventa rosso carminio.

I iodomercurati di bario, di cadmio, di piombo, ecc. si preparano in modo analogo; le loro soluzioni concentrate hanno un peso specifico molto elevato, ad es. il « liquido di Rohrbach », costituito da una soluzione di iodomercurato di bario, ha la densità 3,58.

256. Solfato mercurico. - Si può ottenerlo sciogliendo l'ossido giallo di mercurio in acido solforico diluito, ma si preferisce prepararlo riscaldando mercurio con acido solforico concentrato:



conducendo la reazione nel modo indicato al n. 20. La soluzione residuaria si concentra in una capsula sino a secchezza; il residuo costituisce una massa bianca cristallina, che per azione dell'acqua bollente fornisce un sale basico giallo.

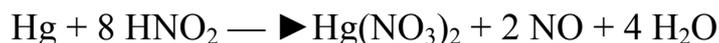
257. Nitrato mercurioso. - Si ottiene il nitrato mercurioso $HgNO_3 \cdot H_2O$ facendo reagire a freddo un eccesso di mercurio con acido nitrico diluito. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di mercurio e 150 gr di acido nitrico della densità 1,26 (ottenuto mescolando circa 100 gr di acido nitrico concentrato con 25 cm³ di acqua) e la si abbandona per 2-3 giorni in un luogo fresco; il metallo viene poco a poco attaccato con formazione di nitrato mercurioso:



che si depone in corti prismi incolori, i quali si separano dal mercurio inalterato e dopo averli lasciati gocciolare senza farli asciugare si conservano in un recipiente chiuso al riparo dalla luce.

Le acque madri contengono ancora del nitrato mercurioso ma associato ad una certa quantità di nitrato mercurioso; possono venir adoperate per la preparazione dell'ossido di mercurio rosso (vedi n. 249).

258. Nitrato mercurico. - Il nitrato mercurico si prepara sciogliendo l'ossido mercurico in acido nitrico oppure facendo agire a caldo un eccesso di acido nitrico sul mercurio:



Si prendono ad es.:

mercurio	100 gr
acido nitrico d. 1,40	165
acqua	35

Si riscalda il mercurio in una capsula con l'acido nitrico diluito con l'acqua; se interessa ricuperare l'ossido di azoto la reazione si effettua nel modo indicato al n. 35. Quando il mercurio è tutto disciolto si concentra la soluzione su bagnomaria sino ad un volume di 50-60 cm³, poi si raffredda fortemente; il nitrato mercurico si depone in cristalli incolori deliquescenti più o meno idratati. Generalmente lo si adopera allo stato di soluzione sciropposa avente il peso specifico 3,5 circa.

259. Cianuro mercurico. - Si può ottenerlo decomponendo il blu di Prussia (considerato come ferrocianuro ferrico, vedi n. 369) con ossido mercurico:



Si mescolano ad es. 30 gr di ossido giallo di mercurio (vedi n. 249-111) e 40 gr di blu di Prussia e si fanno bollire in una capsula con 250 cm³ di acqua; quando la massa ha preso una colorazione bruna dovuta alla formazione degli ossidi ferrico e ferroso, si filtra, si lava il residuo con 150 cm³ di acqua bollente unendo l'acqua di lavaggio al liquido filtrato. Si evapora poi questo sino a formazione di una pellicola superficiale e si lascia raffreddare; si ottengono dei prismi incolori, trasparenti, che si fanno asciugare all'aria.

Se la decomposizione del blu di Prussia non è stata completa i cristalli possono presentare una colorazione azzurrognola; le piccole quantità del composto ferrico trattenute si allontanano sciogliendoli nell'acqua, facendo bollire la soluzione con un po' di ossido mercurico e ripetendo la cristallizzazione.

260. Ossicianuro mercurico. - Questo composto, a cui si dà la formula $\text{Hg Cy}_2 \cdot \text{HgO}$ si ottiene mescolando intimamente nel mortaio 25 gr di cianuro di mercurio con 20,5 gr di ossido mercurico giallo; la miscela è poi introdotta in un pallone con 150 cm^3 di acqua e riscaldata per alcune ore a bagnomaria. Successivamente si aggiungono ancora 500 cm^3 di acqua e si fa bollire sino a che il residuo è solo più una polvere gialla; si filtra allora e si fa cristallizzare. La polvere cristallina bianca gi asciuga all'aria su carta da filtro.

261. Tiocianato mercurico. - I. Il tiocianato mercurico $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ chiamato anche solfocianuro di mercurio, è una sostanza bianca cristallina che brucia rigonfiando fortemente. Si prepara trattando 50 gr di cloruro mercurico sciolto in poca acqua con una soluzione concentrata di 18 gr di tiocianato potassico; il precipitato bianco che si forma si purifica per cristallizzazione dall'acqua bollente. Si deve evitare di introdurre un eccesso di tiocianato alcalino perché esso scioglie l'analogo sale di mercurio.

II. I così detti « serpenti di Faraone » si preparano impastando il tiocianato mercurico con un po' di salda di amido o di soluzione di gomma arabica; la massa si foggia in piccoli cilindri, i quali si fanno seccare all'aria od in stufa. Avvicinando ad essi la fiamma di un cerino, si accendono producendo una specie di cilindro grigiastro, molto voluminoso, leggero che nello svilupparsi si contorce a guisa di un serpente. I fumi che si sviluppano sono alquanto tossici ed è quindi prudenza non respirarli.

262. Oro metallico. - I. Quando si vuole recuperare oro contenuto nelle sue leghe con il rame o con l'argento (rottami di oreficeria, ecc.) si può ricorrere all'azione solvente dell'acido nitrico o dell'acido solforico che sciolgono questi due metalli senza agire praticamente sopra l'oro. L'acido nitrico agisce più rapidamente, ma deve essere impiegato allo stato di soluzione avente la densità non superiore a 1,14; lo si fa agire sulla lega ridotta in piccoli pezzi e possibilmente in limatura. L'oro rimane come residuo allo stato di polvere nera che si raccoglie, si lava con acqua, si fa asciugare e si rifonde in un crogiolo in presenza di borace e di carbonato sodico.

II. Dai vecchi bagni di doratura galvanica si recupera l'oro precipitandolo con polvere di zinco o con limatura di alluminio: la polvere metallica si purifica lavandola con acido nitrico diluito caldo e poi si fonde come è detto sopra.

III. Le idrosole di oro, che presentano una colorazione variabile dal rosso al violetto, al blu ed al verde a seconda del grado di dispersione del metallo, si preparano con diversi metodi:

A. Per dispersione elettrica (metodo Bredig): si prendono ad es. 2 fili di

oro del diametro di 0,5-1 mm. e dopo averli fatti passare per un certo tratto attraverso un tubicino di vetro che fa da isolante, si immergono con l'aiuto di un supporto in un recipiente contenente dell'acqua distillata raffreddata con ghiaccio in modo da pescarvi per 1-2 cm e le loro estremità libere distino da 2 a 3 mm. Si uniscono allora ad una conduttura elettrica di 110 v., assieme ad un amperometro ed un reostato di 4-12 amp. Facendo toccare i due fili, chiudendo il circuito e allontanando convenientemente i due elettrodi si stabilisce l'arco voltaico, il quale determina la dispersione di una parte dell'oro. L'arco si spegne facilmente e deve essere riacceso ogni volta avvicinando ed allontanando gli elettrodi. L'idrosola ha color rosso violaceo.

B. Una idrosola di oro colorata in rosso si ottiene riducendo il cloruro di oro con tannino. A 100 cm³ di acqua si aggiungono 5-10 cm³ di soluzione di cloruro di oro a 0,01%, si porta alla ebollizione e si aggiunge molto lentamente e goccia a goccia una soluzione recente di tannino all'etere avente la concentrazione di 1%.

C. Idrosola blu di oro si prepara aggiungendo alcune gocce di idrossido di idrazina o di cloridrato di idrossilantirmina a 100 cm³ di una soluzione di cloruro di oro a 0,001%.

D. Una soluzione verde di oro colloidale si ottiene riscaldando alla ebollizione 100 cm³ di soluzione di cloruro di oro a 0,01% con 5-10 cm³ di alcol; continuando a riscaldare per 15-20 minuti si ottiene una idrosola verde per trasparenza e bruna per riflessione.

E. Una soluzione colloidale solida si prepara fondendo in un crogiolo del fosfato bisodico addizionato di una traccia di cloruro di oro e lasciando gocciolare il liquido vischioso sopra una lastra di porcellana; le goccioline presentano delle colorazioni rosa, rosso rubino o gialle a seconda delle quantità di oro addizionate; per trasparenza appaiono blu.

F. La « porpora di Cassio » è pure una soluzione colloidale solida di oro. La si prepara procedendo ad es. nel modo che segue: si introducono in un recipiente due soluzioni: una di cloruro stannoso, l'altra di cloruro stannico, entrambe a 1% e vi si aggiunge agitando una soluzione di cloruro di oro a 1% versandola goccia a goccia. La polvere rossa che si deposita è raccolta per filtrazione, lavata con acqua e se non è subito adoperata si scioglie in una soluzione diluita di potassa caustica o di ammoniaca e si conserva al buio.

IV. Le amalgame di oro sono liquide se contengono più del 90% di mercurio, solide se ne contengono meno dell' 80%. La più comune, usata nella doratura a fuoco del rame e delle sue leghe si prepara introducendo 65 p. di oro in piccoli pezzi in 35 p. di mercurio riscaldato a 340-350°, agitando con un bastoncino di ferro. L'amalgama si rapprende in una massa solida.

263. Cloruro di oro. - Il cloruro di oro comune è il cloruro aurico AuCl_3 che si prepara sciogliendo l'oro puro in acqua regia. Si prendono ad es.:

oro laminato	10 gr
acido nitrico conc.	8
acido cloridrico conc.	40

Dopo aver mescolato i due acidi in una capsula collocata su un bagno di sabbia sotto la cappa, si introduce l'oro, riscaldando dolcemente per accelerare il suo passaggio in soluzione; quando tutto è disciolto si evapora sino a secchezza elevando verso la fine la temperatura onde decomporre l'acido cloroaurico formatosi senza però riscaldare eccessivamente altrimenti il cloruro aurico passa allo stato di cloruro auroso. Si ottiene una massa cristallina giallo bruna deliquescente.

264. Acido cloroaurico. - Se l'evaporazione della soluzione di oro in acqua regia non si spinge sino ad ottenere il residuo solido, oppure se questo si riprende a caldo con acido cloridrico, per raffreddamento si separa l'acido cloroaurico HAuCl_4 in cristalli prismatici, lunghi e sottili, tetraidrati, anch'essi deliquescenti.

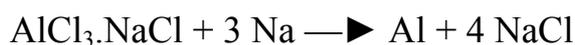
265. Cloroaurato di sodio. - Venduto sovente come cloruro di oro, il cloroaurato di sodio $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloruro doppio di oro e sodio) si prepara sciogliendo l'oro in acqua regia, evaporando la soluzione sino a consistenza sciropposa ed aggiungendo del cloruro di sodio (3 gr per le porzioni di oro indicate al n. 263) sciolto in poca acqua. Concentrando sino a siccità si ottiene un prodotto semicristallino, giallo alquanto aranciato, molto solubile in acqua.

266. Cianuro aurico. - I. Il cianuro aurico $\text{AuCy}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usato nella doratura galvanica si prepara aggiungendo ad una soluzione di cloruro aurico la quantità strettamente necessaria di cianuro potassico in soluzione concentrata; il precipitato giallo citrino che si forma si raccoglie su un filtro.

II. Se alla soluzione del cloruro di oro si aggiunge un eccesso di cianuro potassico in modo da portare in soluzione il precipitato determinato dalle prime porzioni e si riscalda moderatamente si ottiene l'auricianuro di potassio KAuCy_4 , che dalle soluzioni molto concentrate si separa in cristalliottaedrici giallognoli. Viene usato anch'esso nella doratura al posto del cianuro di oro.

267. Alluminio metallico. - I. Per ottenere in laboratorio senza attrezzature speciali (forno elettrico ad arco) delle piccole quantità di alluminio, si

applica l'antico procedimento per via chimica, vale a dire si fa agire sodio metallico su cloruro di alluminio anidro. Convieni partire da una miscela formata da cloruro doppio di alluminio e sodio (vedi n. 278) e di criolite, la quale fa da fondente. Si prendono ad es. 60 gr del cloruro doppio e 25 gr di criolite, entrambi allo stato di polvere fina e secca, si mescolano con 10 gr di sodio metallico ben pulito e tagliato in piccoli pezzi; la miscela viene subito introdotta a piccole porzioni in un crogiolo di argilla preventivamente riscaldato al rosso, ove essa cadendo determina una viva reazione:



Non conviene quindi aggiungere una nuova quantità della miscela se non quando la reazione si è calmata. Alla fine si riscalda al rosso vivo agitando la massa con un bastoncino di ferro onde riunire i piccoli globuli di alluminio. Dopo raffreddamento si rompe il crogiolo; fra la scoria bianca costituita dal cloruro di sodio, dalla criolite e dal cloruro doppio inalterato si trova un globulo di alluminio metallico.

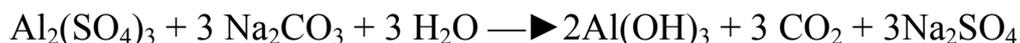
II. L'alluminio si lega facilmente con il mercurio. Un'amalgama assai attiva, usata come mezzo riducente nelle sintesi organiche, si prepara prendendo dei ritagli di lastra di alluminio ben sgrassati, mettendo a nudo la superficie per lavaggio con una soluzione calda di soda caustica, risciacquandoli a lungo con acqua e poi immergendoli per 2 volte e per 2 minuti ogni volta in una soluzione a 0,5% di cloruro di mercurio. Successivamente si lavano con acqua fredda e non appena si constata che l'acqua al loro contatto comincia a decomporsi (si ha sviluppo di idrogeno), si asciugano prima con alcol, poi con etere. L'amalgama di alluminio si altera facilmente all'aria; va conservata nell'etere di petrolio.

268. Ossido di alluminio. - I. L'ossido di alluminio Al_2O_3 od allumina si ottiene calcinando l'idrossido di alluminio (vedi n. 269); se questo proviene dall'amalgama di alluminio si ottiene un ossido allo stato fibroso, dotato di un buon potere adsorbente (allumina attivata).

II. Si ottiene allumina anche calcinando l'allume ammonico (vedi n. 278). Questo sale fonde verso i 92° nella sua acqua di cristallizzazione poi man mano che si disidrata si trasforma in una massa molto voluminosa che può anche traboccare dal crogiolo; si lascia raffreddare, si stacca il prodotto spugnoso, lo si polverizza e si torna a calcinare al rosso per completare la decomposizione. Il residuo si lava poi con acqua e si fa asciugare.

269. Idrossido di alluminio. - Lo si ottiene allo stato di precipitato bianco gelatinoso decomponendo la soluzione di un sale di alluminio con

ammoniaca o con carbonato sodico. Ad es. si sciolgono 30 gr, di solfato di alluminio cristallizzato in circa 200 cm³ di acqua bollente e si aggiunge poco a poco, sempre facendo bollire, una soluzione di 50 gr di carbonato sodico cristallizzato in altri 200 cm³ di acqua. Si produce una viva effervescenza per sviluppo di anidride carbonica e si separa l'idrossido di alluminio:



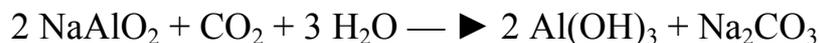
che si raccoglie su un filtro, si lava con acqua sino a neutralizzazione, poi si fa asciugare all'aria oppure a bassa temperatura.

II. L'amalgama di alluminio (vedi n. 267-II) è rapidamente decomposta dall'acqua con liberazione di idrogeno e formazione di idrossido; la reazione è tumultuosa ed accompagnata da un forte sviluppo di calore tanto da provocare anche l'accensione del metallo. Si modera la reazione facendo agire sull'amalgama dell'alcol o dell'etere acquoso.

III. Disponendo di bauxite (ossido di alluminio idrato minerale) si ottiene l'idrossido di alluminio procedendo come segue: 60 gr di bauxite macinata si mescolano con 30 gr di soda Solvay e si riscalda al rosso in un crogiolo per una buona mezz'ora: la massa agglomerata ma non fusa è costituita da alluminato sodico:



mescolato ad un po' di silicato sodico, ad ossido di ferro ed al minerale inalterato. Dopo raffreddamento è polverizzata e riscaldata con acqua, che scioglie principalmente l'alluminato; si filtra, si lava il residuo con acqua calda unendo le acque di lavaggio al filtrato e nella soluzione fredda si fa passare una corrente di anidride carbonica avendo cura che il liquido si mantenga sempre freddo; a tale scopo si può porre il recipiente in un bagno di acqua. L'anidride carbonica decompone l'alluminato di sodio:



L'idrossido di alluminio si separa sotto una forma densa, facile a lavarsi se la corrente di anidride carbonica è stata rapida, mentre è gelatinoso e di lavaggio difficile se il gorgogliamento del gas è avvenuto lentamente. Quando la separazione dell'idrossido di alluminio è terminata, si lascia in riposo, si decanta il liquido e si lava per decantazione l'idrossido con acqua calda sino a reazione neutra, poi lo si raccoglie su un filtro.

270. Fluoruro di alluminio. - Il fluoruro di alluminio AlF_3 si ottiene sciogliendo l'idrossido di alluminio precipitato di recente e quindi nella forma gelatinosa nella quantità strettamente necessaria di acido fluoridrico; dalla soluzione concentrata il sale si depone in minuti cristalli incolori, poco solubili in acqua. Con un eccesso di acido fluoridrico prende origine il fluoridrato $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{HF}$ o acido fluoalluminico.

271. Criolite. - Con questo nome si intende il minerale formato dal fluoalluminato sodico AlF_3NaF che si considera comunemente come un fluoruro doppio di alluminio e sodio. Può venir preparato nei modi seguenti:

I. Mescolando una soluzione di fluoruro di sodio con una di fluoruro di alluminio; il fluoalluminato sodico si depone allo stato di polvere cristallina che si raccoglie e si fa asciugare.

II. Si neutralizza con carbonato sodico una soluzione di acido fluoalluminico preparata sciogliendo il fluoruro di alluminio in un eccesso di acido fluoridrico.

III. Si sciolgono 20 gr di solfato di alluminio cristallizzato in 250 cm^3 di acqua bollente e vi si aggiungono 15 gr di fluoruro di sodio sciolti in circa 150 cm^3 di acqua:



Dopo circa mezz'ora si raccoglie per filtrazione alla pompa la criolite formatasi, la si lava con acqua e la si fa asciugare.

272. Cloruro di alluminio. - I. Il cloruro di alluminio AlCl_3 si ottiene allo stato anidro facendo agire acido cloridrico gassoso e secco su alluminio riscaldato. Si introducono, ad es. in una storta di grès o di vetro duro tubulata 20 gr di limatura di alluminio ben sgrassata e mediante un tappo si adatta il suo collo ad un flacone di vetro a largo collo; dalla tubulatura mediante un apposito tubo di vetro si fa passare una corrente di acido cloridrico secco (vedi n. 6). Riscaldando, la reazione si inizia e poiché essa avviene con sviluppo di calore si può sospendere il riscaldamento per riprenderlo quando l'intensità della reazione si abbassa. Il cloruro di alluminio volatilizza e si condensa nel flacone, il quale alla fine si chiude ermeticamente poiché il sale anidro assorbe facilmente l'umidità atmosferica. Per evitare che il cloruro di alluminio si deponga nel collo della storta ostruendola si riscalda questo di tanto in tanto con una fiamma Bunsen.

II. Sciogliendo l'idrossido di alluminio gelatinoso in acido cloridrico e concentrando la soluzione addizionata di tanto in tanto di un po' di acido cloridrico, si ottiene il cloruro di alluminio cristallizzato $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in cri-

stalli incolori.

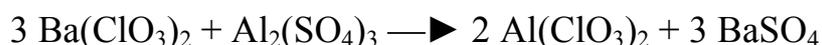
III. Lo stesso sale cristallizzato si ottiene decomponendo una soluzione di solfato di alluminio preparata sciogliendo 100 gr di questo sale allo stato cristallizzato in 250 cm³ di acqua bollente con una soluzione di 115 gr di cloruro di bario cristallizzato sciolti anch'essi in 250 cm³ di acqua bollente:



Si separa dopo raffreddamento il solfato di bario precipitato e la soluzione limpida si concentra sino a cristallizzazione.

273. Cloroalluminato sodico. - Corrisponde alla formula NaAlCl₄ e viene considerato anche come un cloruro doppio di alluminio e sodio. Lo si ottiene evaporando sino a secchezza la miscela delle soluzioni dei due cloruri presi nelle quantità stechiometriche, vale a dire 241 p. di cloruro di alluminio cristallizzato per 58 p. di cloruro di sodio secco.

274. Clorato di alluminio. - Si prepara facendo agire il clorato di bario con il solfato di alluminio:



Si sciolgono ad es. 60 gr di solfato di alluminio in circa 150 cm³ di acqua bollente e si aggiunge una soluzione pure calda di 86 gr di clorato di bario cristallizzato in 200 cm³ di acqua; dopo aver agitato per qualche tempo si lascia in riposo affinché il solfato di bario cristallizzi. Si separa il liquido limpido e lo si evapora sino a secchezza su bagnomaria.

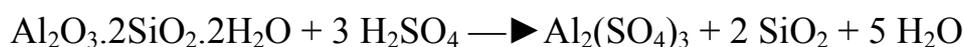
275. Solfuro di alluminio. - In un crogiolo di terra refrattaria si fa fondere una miscela di 50 gr di alluminio in polvere e 100 gr di zolfo; si lascia raffreddare, poi si copre la massa fusa con un'egual quantità della medesima miscela di alluminio e zolfo, in cui si introduce un pezzo di nastro di magnesio che poi si accende. Avviene una viva reazione, terminata la quale si lascia raffreddare, si stacca il prodotto e lo si polverizza. Va conservato in recipiente chiuso poiché l'umidità lo decompone con liberazione di idrogeno solforato.

276. Solfato di alluminio. - I. Lo si ottiene sciogliendo sino a saturazione l'idrossido di alluminio gelatinoso in acido solforico diluito caldo; la soluzione, filtrata se è necessario, si evapora sino a pellicola; il solfato di alluminio cristallizza in piccole scaglie bianche, leggere, corrispondenti alla

formula $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

II. Se si parte da idrossido di alluminio secco lo si riscalda con acido solforico a circa 60°Bé. ; la massa raffreddata si rapprende in un blocco ed è bene mantenerla in agitazione durante il raffreddamento affinché si suddivida in piccoli granuli. Questi vengono poi sciolti nel loro peso di acqua bollente; dalla soluzione si depone il sale cristallizzato.

III. Si può ottenerlo riscaldando con acido solforico la bauxite (minerale costituito da ossido di alluminio idrato) oppure da caolino (silicato di alluminio). Ad es. si impastano 50 gr di caolino bianco in polvere con 40 cm^3 di acido solforico a 66°Bé. e si riscalda la miscela per circa due ore in stufa a 150° :



Dopo raffreddamento si stacca il prodotto solido, lo si polverizza nel mortaio e successivamente si riscalda la polvere con 150 cm^3 di acqua onde sciogliere il solfato di alluminio che si è formato. Si separa il residuo formato dalla silice e dal caolino rimasto inalterato e si concentra la soluzione sino a cristallizzazione.

IV. Il solfato di alluminio preparato dalla bauxite o dal caolino contiene sovente del solfato ferrico, il quale proviene dagli ossidi di ferro presenti nel minerale. La purificazione mediante ripetute cristallizzazioni non è agevole e neppure quella che si basa sulla precipitazione del ferro con ferrocianuro potassico; è più comodo utilizzare la proprietà posseduta dall'acido beta-naftalensolfonico di precipitare i sali ferrosi lasciando inalterati quelli di alluminio. È opportuno impiegare il sale di bario o di calcio di tale acido, che permette di eliminare anche l'eccesso eventuale di acido solforico. Si scioglie a tale scopo il solfato di alluminio impuro in acqua, si acidifica leggermente con acido solforico, si aggiungono alcuni pezzi di ritagli di alluminio che reagendo con l'acido formano il sale di alluminio corrispondente con sviluppo di idrogeno; questo riduce i sali ferrici in ferrosi. Quando la riduzione è terminata (alcuni cm^3 della soluzione non debbono colorarsi in rosso per addizione di tiocianato potassico) si aggiunge a caldo la quantità necessaria di beta-naftalensolfonato di bario e dopo riposo si allontana per filtrazione il precipitato costituito dal beta-naftalensolfonato ferroso e dal solfato di bario. La soluzione filtrata si concentra poi sino a cristallizzazione.

277. Allume potassico. - I. L'allume potassico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, chiamato anche allume di rocca od allume ordinario, è come indica la formula il solfato doppio di alluminio e di potassio. Lo si ottiene mescolan-

do soluzioni sature a caldo dei due solfati presi in quantità equimolecolari, cioè 666,4 p. di solfato di alluminio cristallizzato e 174,2 p. di solfato di potassio in cristalli; dalla miscela per raffreddamento si depongono dei cristalli ottaedrici anche voluminosi dell'allume.

II. Se la concentrazione della miscela delle soluzioni dei due solfati costituenti si spinge a 53-55° Bé. l'allume si rapprende a freddo in una unica massa cristallina; versando la soluzione bollente in forme di legno, o di metallo si ottengono dei blocchi di allume.

III. Aggiungendo alla soluzione dei due solfati avente all'ebollizione la densità di 16-18° Bé. un po' di idrossido di potassio sino ad inizio della precipitazione dell'idrossido di alluminio e raffreddandola al di sotto di 40°, l'allume cristallizza in cubi. Aggiungendo invece dell'acido cloridrico i cristalli presentano le faccette del dodecaedro.

278. Allume ammonico. - È costituito dal solfato doppio di alluminio ed ammonio e ha quindi la formula $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Si prepara facendo cristallizzare una miscela delle soluzioni sature a caldo di solfato di alluminio e di solfato ammonico presi nelle proporzioni equimolecolari: 666,4 p. di solfato di alluminio cristallizzato e 132,1 p. di solfato ammonico.

279. Cloruro di tallio. - Il cloruro talloso $TlCl$ si può ottenere dai fanghi delle camere di piombo che contengono quantità variabili di tallio allo stato di solfato. I fanghi sono fatti bollire con acqua; la soluzione filtrata viene ridotta per evaporazione a piccolo volume e successivamente addizionata di acido cloridrico. Il cloruro talloso precipitato si raccoglie, si lava e si fa asciugare.

280. Solfuro di tallio. - Il solfuro talloso si ottiene come precipitato nero, grumoso a caldo, aggiungendo alla soluzione di solfato di tallio un leggero eccesso di solfuro di sodio o di ammonio: lo si raccoglie, lo si lava e lo si fa essiccare. Trova impiego nella costruzione di cellule a resistenza elettrica fotoselettiva.

281. Solfato di tallio. - Il solfato talloso Tl_2SO_4 si ottiene riscaldando fortemente il cloruro talloso con acido solforico concentrato sino a che cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico; il residuo raffreddato si riprende con acqua bollente e la soluzione filtrata si cristallizza.

282. Cloruro di vanadio. - I. Il cloruro di vanadio VCl_3 si ottiene sciogliendo ad es. 10 gr di vanadato ammonico in 100 cm^3 di acido cloridrico

concentrato portati a 400 cm³ con acqua, aggiungendo 5 gr di glicerina e riscaldando sino a che il colore della soluzione è virato all'azzurro. Si concentra a cristallizzazione.

II. Si può anche ridurre la soluzione cloridrica di vanadato ammonico addizionandola di 30 cm³ di bisolfito sodico a 38° Bé. oppure facendo gorgogliare in essa sino a che il suo colore è azzurro dell'anidride solforosa.

283. Vanadato ammonico. - Il prodotto commerciale indicato con questo nome è veramente il metavanadato di ammonio NH₄VO₃. Lo si può preparare partendo dal ferro-vanadio, lega contenente dal 35 al 55% di vanadio, che ridotta in fina limatura si attacca con acido nitrico della densità 1,18 o meglio con acqua regia preparata mediante acido cloridrico concentrato e acido nitrico diluito con egual volume di acqua. Quando tutto il metallo si è disciolto si evapora a secchezza e si calcina fortemente il residuo, il quale si fa poi fondere in un crogiolo dopo averlo mescolato con carbonato sodico e nitrato di sodio oppure con perossido di sodio. La massa fusa è fatta bollire con acqua, per cui il vanadio passa in soluzione allo stato di vanadato sodico greggio. Si decompone in seguito la soluzione con un leggero eccesso di acido solforico diluito, il quale libera l'anidride vanadica V₂O₅ (comunemente chiamata acido vanadico) come polvere amorfa di color rosso mattone, alquanto solubile in acqua; dalla soluzione acquosa concentrata si depone per raffreddamento in cristalli aghiformi rossi. L'anidride vanadica cristallizzata si scioglie a caldo in ammoniaca concentrata e la soluzione si evapora sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il metavanadato ammonico cristallizza. La formazione dei cristalli è facilitata dall'aggiunta di alcol.

284. Vanadato sodico. - Anche questo composto è un metavanadato NaVO₃. Lo si ottiene allo stato puro sciogliendo l'anidride vanadica cristallizzata in una soluzione bollente di soda caustica, ma si preferisce riscaldare il vanadato ammonico con la quantità necessaria di idrossido di sodio, prolungando l'ebollizione sino a che tutta l'ammoniaca è stata eliminata (una cartina di tornasole rossa tenuta nei vapori che si sollevano dal liquido bollente non deve diventare blu). Successivamente si concentra ancora se è necessario e si fa cristallizzare, facilitando la deposizione dei cristalli mediante l'aggiunta di alcol.

285. Bismuto metallico. - I. Il metallo commerciale è di solito assai impuro. Il miglior mezzo per raffinarlo consiste nel provocarne la deposizione elettrolitica dalla sua soluzione in acido nitrico. Quando interessa eliminare soltanto l'arsenico e l'antimonio lo si polverizza in un mortaio di ferro e lo

si fonde in presenza di 5% circa di nitrato potassico, esportando poi le scorie rimaste aderenti al metallo per lavaggio con acido cloridrico molto diluito.

II. Si può purificarlo anche trasformandolo in nitrato (vedi n. 290) e poi trattando la soluzione di questo sale con formalina (soluzione acquosa di aldeide formica) ed un grande eccesso di soda caustica al 10%; riscaldando alla ebollizione il metallo si separa allo stato spugnoso ed in parte allo stato di polvere. Lo si raccoglie su un filtro, lo si lava con acqua e poi lo si fonde per colarlo nella lingottiera.

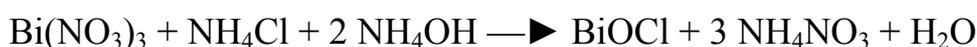
III. Le amalgame di bismuto si ottengono introducendo il bismuto polverizzato in mercurio riscaldato verso i 300°. L'amalgama formata da 20 p. di bismuto e 80 p. di mercurio ha la caratteristica di aderire tenacemente al vetro formando uno strato speculare. Introducendone una quantità conveniente in un palloncino ben pulito e riscaldato che poi si rimuove in tutti i sensi per distribuire uniformemente l'amalgama si ottiene, dopo aver versato l'eccesso di questa, un rivestimento di bell'aspetto riflettente, che si conserva a lungo chiudendo ermeticamente il palloncino.

286. Cloruro di bismuto. - Il cloruro di bismuto BiCl_3 si ottiene sciogliendo il solfuro di bismuto naturale (bismutina) in acido cloridrico concentrato caldo e purificando la soluzione; si può altresì adoperare il solfuro precipitato che si forma facendo gorgogliare l'idrogeno solforato in una soluzione debolmente acida di nitrato di bismuto (vedi n. 290). Dalla soluzione acquosa concentrata si separa in cristalli biidrati.

II. Si scioglie il bismuto polverizzato o quello ottenuto per riduzione (vedi n. 285-II) in acqua regia; la soluzione si evapora a secchezza su bagnomaria, riprendendo poi il residuo con acido cloridrico molto diluito e bollente.

III. Allo stato anidro lo si ottiene facendo agire a caldo il cloro sul bismuto metallico; l'operazione si conduce nel modo indicato per il triclorigenio di antimonio (vedi n. 58), riscaldando però a temperatura più elevata.

287. Ossicloruro di bismuto. - Corrisponde alla formula BiO.Cl e viene considerato come cloruro di bismutite; in commercio è indicato con il nome di « bianco perla » ed è usato talora nella fabbricazione delle ciprie. Lo si ottiene trattando il cloruro di bismuto con una grande quantità di acqua bollente oppure aggiungendo ad una soluzione diluita di nitrato di bismuto una soluzione di cloruro ammonico addizionata di ammoniaca e facendo bollire sino a decomposizione completa:



La polvere bianca separatasi è raccolta per filtrazione, lavata con acqua e fatta essiccare.

288. Ioduro di bismuto. - Si prepara il ioduro di bismuto BiI_3 tritutando in un mortaio 20 gr di iodio con 35 gr di bismuto polverizzato; la miscela è introdotta in una storta e riscaldata dolcemente. Quando la reazione è terminata si eleva la temperatura al rosso ed allora il ioduro di bismuto sublima in grossi cristalli lamellari di color grigio scuro.

289. Ossioduro di bismuto. - L'ossioduro di bismuto BiOI , chiamato più esattamente ioduro di bismutite, viene ottenuto scaldando dolcemente 95,4 gr di nitrato di bismuto cristallizzato polverizzato in 150 cm^3 di acido acetico glaciale e aggiungendo molto adagio e sotto continua agitazione la soluzione ottenuta in una soluzione fredda di 32,2 gr di ioduro potassico e 50 gr di acetato sodico cristallizzato in 2 l. di acqua. Dove cadono le gocce della soluzione bismutica si forma un precipitato verde nero, che poi diventa giallo limone ed infine prende un color rosso mattone. Lo si raccoglie per filtrazione e lo si fa asciugare.

290. Nitrato di bismuto. - Il nitrato di bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ si prepara facendo agire acido nitrico sul bismuto. Ad es. si aggiungono poco a poco 100 gr di bismuto purificato e ridotto in piccoli pezzi ad una miscela di 230 gr di acido nitrico d. 1,38 e di 230 cm^3 di acqua: poiché l'attacco del metallo è accompagnato dallo sviluppo di biossido di azoto è bene compiere la reazione all'aperto o sotto la cappa di aspirazione. Quando tutto il metallo è stato introdotto e la reazione tende a cessare si riscalda dolcemente. Si separa in seguito l'eventuale residuo per filtrazione su lana di vetro, poi si evapora in capsula di porcellana sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il nitrato di bismuto cristallizza. I cristalli sono raccolti, lavati con acido nitrico diluito con il doppio volume di acqua e fatti asciugare rapidamente all'aria. Le acque madri per ulteriore concentrazione forniscono altro sale ma meno puro.

291. Nitrato basico di bismuto. - Con questo nome e con quelli di « magistero di bismuto, bianco di bismuto » si intende una miscela di vari nitrati basici di bismuto che si ottiene trattando il nitrato di bismuto cristallizzato con acqua. A seconda delle condizioni in cui si fa il trattamento si hanno dei nitrati più o meno basici. Si fa una poltiglia omogenea ad es. con 100 gr di nitrato di bismuto cristallizzato e 400 cm^3 di acqua e la si versa sotto buona agitazione in 2 l. di acqua bollente. Il precipitato bianco formatosi si raccoglie su un filtro e si lava rapidamente con 500 cm^3 di acqua

fredda poi si sprema per allontanare la maggior parte dell'acqua e si fa essiccare a temperatura non oltrepassante i 30°.

292. Stagno metallico. - I. Si può ricavare lo stagno dalle stagne, dai rottami di lega per saldature (leghe di piombo e stagno) o di bronzo comune (leghe di rame e stagno), senza ricorrere ai metodi elettrolitici, attaccando le leghe ridotte in trucioli od in limatura con acido nitrico concentrato, per cui lo stagno passa allo stato di acido metastannico (vedi n. 294) insolubile in acqua, mentre il piombo, il rame ed altri metalli rimangono in soluzione allo stato di nitrati. Il precipitato di acido metastannico si raccoglie, si lava con acqua, si fa essiccare e poi si riduce con carbone di legna in polvere riscaldando in un crogiolo.

II. A. Dai cascami di latta si ricupera lo stagno per via chimica trattandoli, dopo averli ben sgrassati, con una miscela bollente formata da 10 p. di acido cloridrico commerciale e 1 p. di acido nitrico diluito con un po' di acqua. Quando l'attacco è terminato si lascia raffreddare, si separa la soluzione e si precipita lo stagno con dei rottami di zinco o meglio di alluminio. La deposizione dello stagno è terminata quando una porzione della soluzione non precipita più con idrogeno solforato. Si raccoglie allora la polvere di stagno, la si tratta con acido cloridrico molto diluito per allontanare lo zinco o l'alluminio ancora trattenuti e poi dopo lavaggio con acqua, si asciuga e si rifonde.

B. Si possono anche trattare i cascami di latta con una soluzione bollente di soda caustica a 35° Bé. addizionata di 250 gr di nitrato sodico per l.; lo stagno è disciolto allo stato di stannato sodico (vedi n. 295) da cui per trattamento con una corrente di anidride carbonica si fa precipitare l'acido metastannico. Questo composto ridotto con carbone fornisce lo stagno metallico.

III. Lo stagno in fogli sottili (stagne) si polverizza triturandolo in un mortaio di ferro con del sale da cucina; si allontana poi questo lavando con acqua la polvere metallica che dopo esser stata essiccata si setaccia.

293. Stannito di sodio. - Poiché l'idrossido stannoso $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ha carattere acido (acido stannoso) sciogliendosi in una soluzione di soda caustica dà origine allo stannito di sodio Na_2SnO_2 . Una soluzione di questo composto, adoperata come agente riduttore, si prepara comunemente partendo dal cloruro stannoso per addizione di un eccesso di soluzione di idrossido di sodio in modo che l'idrossido stannoso precipitato dalle prime porzioni dell'alcale passi successivamente in soluzione:



È necessario impiegare soluzioni diluite di cloruro stannoso e di soda caustica e non riscaldare alla ebollizione poiché può separarsi dello stagno metallico o dell'ossido di stagno.

294. Acido metastannico. - L'acido metastannico H_2SnO_3 si ottiene facendo agire acido nitrico concentrato sullo stagno metallico:



In un bicchiere si pone dello stagno in limatura e lo si addiziona poco a poco di acido nitrico della densità di 1,2-1,3, riscaldando moderatamente quando la reazione si rallenta; il trattamento si fa all'aperto o sotto la cappa a causa dello sviluppo del biossido di azoto. Quando tutto il metallo ha reagito, si aggiunge il doppio volume di acqua calda, si agita bene, si raccoglie il precipitato bianco di acido metastannico, lo si lava con acqua sino a reazione neutra e lo si asciuga all'aria.

295. Stannato di sodio. - I. Si prepara sciogliendo l'acido metastannico nella quantità calcolata di idrossido di sodio in soluzione concentrata; evaporando sino a secchezza si ottiene una massa bianca cristallina di metastannato sodico $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

II. Lo si ottiene anche aggiungendo poco a poco 10 p. di stagno in granaglia ad una massa fusa costituita da 22 p. di soda caustica, 8 p. di nitrato sodico e 4 p. di cloruro di sodio; quando tutto lo stagno ha reagito si lascia raffreddare, si scioglie il prodotto in acqua, si filtra la soluzione e si evapora il liquido filtrato sino a secchezza. Con questo metodo il metastannato di sodio è meno puro.

296. Cloruro stannoso. - Il cloruro stannoso si ottiene per azione dell'acido cloridrico sullo stagno. Si prendono ad es. 100 gr di stagno granulato o meglio in polvere e si introducono in una capsula di porcellana contenente 300 cm^3 di acido cloridrico concentrato; la reazione:



avviene piuttosto lentamente e si completa riscaldando a 70° , evitando di far bollire. A reazione terminata (è bene lasciare indisciolto un po' di stagno) si separa per filtrazione l'eventuale residuo e si concentra su bagnomaria senza sorpassare la temperatura indicata sino a raggiungere i $75-78^\circ \text{ Bé}$. Per cristallizzazione si ottiene il cloruro stannoso biidrato in cristalli incolori, che si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro e si conservano

in recipienti chiusi. L'aria lo altera poco a poco trasformandolo in ossicloruro insolubile in acqua ed in cloruro stannico; l'alterazione avviene più rapidamente in soluzione acquosa ed a caldo.

297. Cloruro stannico. - Il cloruro stannico SnCl_4 è un liquido incolore fumante all'aria, bollente a 114° . Viene ottenuto per azione diretta del cloro sullo stagno o sopra il cloruro stannoso.

I. Nel primo caso si impiega un apparecchio analogo a quello descritto per la preparazione del cloruro di zolfo (vedi n. 19). Si introducono nella storta ad es. 30 gr di stagno granulato e si riscaldano sino a fusione; a questo punto si invia la corrente di cloro gassoso secco. La reazione si effettua immediatamente ed è accompagnata da un grande sviluppo di calore; il cloruro stannico distilla raccogliendosi nel palloncino tubulato che è bene tener immerso in un bagno di acqua. Il prodotto così ottenuto contiene disciolto del cloro e lo si rettifica distillandolo in un palloncino ben secco in presenza di alcuni pezzi di stagno o di alcuni cristalli di cloruro stannoso.

II. Si ottiene una soluzione concentrata di cloruro stannico facendo gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione di cloruro stannoso a 60° Bé. oppure aggiungendo poco a poco del clorato di sodio alla soluzione del sale stannoso addizionata di acido cloridrico:



Si possono utilizzare le acque madri provenienti dalla cristallizzazione del cloruro stannoso.

298. Clorostannato potassico. - È il sale potassico dell'acido clorostannico H_2SnCl_6 e si comporta come cloruro doppio stannico-potassico; lo si ottiene saturando con potassa caustica o con carbonato potassico la soluzione di cloruro stannico addizionata di acido cloridrico o più semplicemente aggiungendo al cloruro stannico del cloruro potassico. Dalla soluzione concentrata il clorostannato di potassio si depone in cristalli bianchi che dopo esser stati raccolti si lasciano asciugare all'aria.

299. Solfuro stannico. - I. Il solfuro stannico SnS_2 si ottiene allo stato di precipitato amorfo giallo chiaro trattando con idrogeno solforato una soluzione di cloruro stannico.

II. Nella forma cristallina, che si presenta in pagliette esagonali di color giallo oro brillanti ed è indicata in commercio con il nome di « oro musivo », si ottiene riscaldando una miscela di stagno (preferibilmente allo stato di amalgama), di zolfo e di cloruro ammonico. Si incomincia a preparare

l'amalgama riscaldando sino a fusione 24 gr di stagno e addizionandolo di 12 gr di mercurio agitando con un bastoncino di ferro. Quando l'amalgama è pronta si lascia raffreddare e poi si polverizza in un mortaio con 14 gr di fiori di zolfo e 12 gr di cloruro ammonico. Si introduce la miscela omogenea in un matraccio della capacità di 125 cm³ che si colloca in un bagno di sabbia in modo che questa giunga sopra la massa e si porta poco a poco la temperatura al rosso scuro. Poiché si hanno dei fumi di cloruro di mercurio e di cloruro ammonico e dei vapori di mercurio è bene effettuare l'operazione sotto la cappa. Alla fine si toglie il solfuro stannico che è rimasto nel pallone e lo si tritura nel mortaio per ridurlo in polvere.

300. Piombo metallico. - I. Si può ottenere il metallo in piccola quantità riducendo il suo ossido con carbone: si mescolano ad es. 50 gr di litargirio con 8-10 gr di carbone di legna in polvere e si riscalda la miscela in un crogiolo portandola al rosso; dopo qualche tempo il piombo messo in libertà si raccoglie sul fondo del crogiolo e lo si cola allora nella lingottiera. Per rendere, più rapida la fusione si aggiunge alla miscela un po' di carbonato sodico-polassico.

II. Si può altresì partire dal carbonato di piombo, fondendo ad es. 20 gr di cianuro potassico in un crogiolo di porcellana non smaltato e introducendo a piccole porzioni nella massa fusa 50 gr di carbonato di piombo secco; si sviluppano dei prodotti gassosi e si forma contemporaneamente dell'isocianato di potassio:



Il piombo si raccoglie allo stato fuso sul fondo del crogiolo e lo si cola quando la reazione è terminata.

III. Avendo a disposizione del solfuro di piombo naturale (galena) od ottenuto artificialmente, ad es. precipitando con idrogeno solforato o con un solfuro alcalino la soluzione di nitrato di piombo, si può isolare il metallo riscaldandolo con ferro:



Si fa fondere ad es. una miscela di 30 gr di solfuro di piombo e 20 gr di carbonato sodico secco ed al prodotto fuso si aggiungono dei pezzetti di ferro (alcuni piccoli chiodi); mantenendo il crogiolo al rosso vivo per una buona mezz'ora ed agitando di tanto in tanto il piombo liberato si riunisce sul fondo. Dopo aver tolto il ferro eccedente e la scoria galleggiante lo si cola nella lingottiera.

IV. Piombo allo stato spugnoso facilmente intaccato dagli acidi si ottiene spostandolo dalle soluzioni dei suoi sali con zinco metallico. Si prepara ad es. una soluzione concentrata di acetato di piombo (se non si dispone del prodotto commerciale si fa sciogliere a caldo del litargirio in acido acetico), la si colloca in un bicchiere a forma alta e vi si immerge un pezzo di zinco tenuto sospeso mediante un filo legato ad un bastoncino che si appoggia trasversalmente sugli orli del bicchiere. A poco a poco lo zinco passa in soluzione ed è sostituito dal piombo, il quale si depone in piccole scaglie brillanti formando una massa spugnosa arborescente (albero di Saturno). La si toglie dal vaso, la si separa dallo zinco eccedente e dopo lavaggio con acqua la si fa asciugare all'aria.

301. Litargirio. - È l'ossido di piombo PbO conosciuto anche con il nome di « massicot » e lo si può ottenere per via secca o per via umida.

I. Nel procedimento per via secca si decompone con il calore il nitrato od il carbonato di piombo.

A. Con il primo di questi sali si procede nel modo seguente: se ne polverizzano finemente 10 gr e si stende la polvere in strato sottile sopra una lastra di alluminio che si riscalda al rosso nascente sino a che cessa lo sviluppo dei vapori rossobruni di biossido di azoto. Il residuo si polverizza nuovamente e si torna a calcinare in strato sottile sulla lastra di alluminio rimuovendolo di tanto in tanto sino a che ha preso una tinta giallo rossastra uniforme.

La reazione si può effettuare anche in una storta procedendo nel modo indicato al n. 38.

B. Partendo dal carbonato di piombo se ne riscaldano 30 gr in un crogiolo senza raggiungere il rosso scuro per evitare l'attacco del crogiolo:



Come residuo si ottiene l'ossido di piombo allo stato di polvere gialla (massicot). La reazione può essere effettuata in una storta quando interessa recuperare l'anidride carbonica messa in libertà (vedi n. 74).

II. Nel procedimento per via umida si procede alla precipitazione dell'idrossido di piombo ed alla sua disidratazione a caldo. Si portano alla ebollizione ad es. 750 cm³ di soluzione di soda caustica al 15% e vi si introducono 200 cm³ di soluzione di acetato di piombo al 20%; continuando a far bollire l'idrossido di piombo che si è precipitato allo stato di massa bianca si trasforma poco a poco in ossido colorato in giallo aranciato.

Se si impiega una soluzione bollente di potassa caustica al 75% e si versa goccia a goccia l'acetato di piombo pure bollente, l'ossido di piombo si

separa con colorazione rosso bruna.

302. Piombiti di sodio. - Se alla soluzione di un sale di piombo si aggiunge dell'idrossido di sodio si determina la precipitazione dell'idrossido di piombo:



Continuando ad introdurre la soda caustica l'idrossido di piombo per il suo carattere di acido debole (acido piomboso H_2PbO_2) si scioglie allo stato di piombito sodico:



Ad es. si sciolgono 10 gr di nitrato di piombo cristallizzato in 50 cm^3 di acqua e vi si aggiungono circa 15 gr di soda caustica (lavati rapidamente con un po' di acqua per allontanare il carbonato sodico superficiale) stati portati in soluzione in altri 50 cm^3 di acqua: il liquido limpido risultante si evapora sino a residuo solido che si conserva al riparo dall'aria.

303. Biossido di piombo. - I. Chiamato anche anidride piombica, il biossido di piombo si ottiene decomponendo con acido nitrico diluito i piombati.

A. Si può partire dal minio (vedi n. 304) ed in tal caso si pongono in una capsula 40 gr di minio, 100 cm^3 di acqua e 30 gr di acido nitrico concentrato; si porta alla ebollizione agitando continuamente per evitare che il composto del piombo si accumuli sul fondo del recipiente rendendo l'ebollizione irregolare. Quando la massa ha preso un colore bruno uniforme e non lascia più scorgere le particelle rosse del minio si lascia raffreddare, si decanta il liquido limpido, si lava il residuo con acqua calda per decantazione sino a reazione neutra poi lo si asciuga all'aria od in stufa. Poiché nella reazione il minio ha dato origine anche a nitrato di piombo:



dal liquido acido decantato, a cui si aggiungono le prime acque di lavaggio, si recupera per concentrazione e raffreddamento questo sale allo stato cristallino (vedi n. 310).

B. Si procede in modo analogo quando si parte dal piombato di calcio (vedi n. 305); in questo caso dal liquido decantato si recupera del nitrato di calcio.

II. - A. Si ottiene anche facendo gorgogliare una corrente di cloro nella soluzione di piombito sodico:



La soluzione prende dapprima una colorazione aranciata che iscurisce poco a poco sino a presentare la colorazione bruna caratteristica del biossido di piombo. Quando una porzione del liquido non fornisce più le reazioni del piombo (ad es. non precipita più con idrogeno solforato) si filtra il biossido bruno, lo si lava con acido nitrico diluito, poi con acqua e lo si fa essiccare.

B. Si può anche ottenerlo aggiungendo alla soluzione di un sale di piombo riscaldato a 60° una soluzione limpida di cloruro di calce o di ipoclorito di sodio sino a che cessa la formazione del precipitato bruno di biossido e la soluzione non fornisce più le reazioni caratteristiche del piombo.

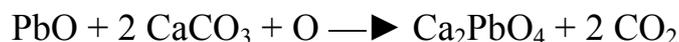
III. Per elettrolisi di una soluzione acquosa di nitrato di piombo si depone all'anodo del biossido di piombo; si impiegano come elettrodi delle lamine di piombo e si fa passare una corrente elettrica della densità normale di 0,5 a.

304. Minio. - I. Il minio è costituito dall'ortopiombato di piombo Pb_2PbO_4 , formula che si rappresenta anche con Pb_3O_4 oppure con $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. Lo si ottiene per ossidazione del litargirio; a tale scopo si dispone un po' di questo sopra una lastra di alluminio formando uno strato dello spessore di 3 mm. circa, poi si riscalda ad una fiamma Bunsen evitando che la punta di questa tocchi la lastra (impiegare preferibilmente un becco a corona per avere una fiamma molto larga). Di tanto in tanto si rimuove la polvere con un bastoncino di ferro. Quando il prodotto ha preso un colore rosso scarlatto uniforme (occorrono circa 2 ore), la preparazione è terminata.

II. Si può anche riscaldare in un crogiolo di terra refrattaria o di porcellana non verniciata una miscela formata da 40 gr di litargirio con 10 gr di clorato potassico e 80 gr di nitrato potassico; dapprima la miscela imbrunisce per formazione di biossido di piombo, ma continuando a riscaldare e portando la temperatura al rosso scuro acquista il color rosso caratteristico del minio. Dopo raffreddamento si esporta la massa, la si polverizza e la si lava con acqua, essiccando poi all'aria il residuo.

III. Per allontanare dal minio commerciale o da quello ottenuto con i due processi indicati il litargirio eventualmente ancora contenuto, lo si fa bollire con una soluzione di soda caustica, che scioglie l'ossido di piombo trasformandolo in piombito sodico.

305. Piombato di calcio. - Quando si riscalda all'aria una miscela di litargirio e di carbonato di calcio prende origine l'ortopiombato di calcio:



Si mescolano ad es. 50 gr di litargirio con 40 gr di carbonato di calcio entrambi allo stato di polvere fina, si pone la miscela sopra una lastra di alluminio e la si riscalda per circa un'ora al rosso rimuovendola di tanto in tanto con un bastoncino di ferro. La reazione si considera giunta al termine quando la massa ha preso un colore rosso aranciato omogeneo e trattata con acido nitrico diluito fornisce un deposito abbondante di biossido di piombo.

306. Cloruro di piombo. - Il cloruro di piombo PbCl_2 o cloruro piomboso, che si ottiene precipitando la soluzione di un sale di piombo con acido cloridrico diluito o con un cloruro solubile, si presenta di solito in cristalli molto piccoli; per averlo in cristalli più voluminosi lo si scioglie in acqua calda e si lascia raffreddare la soluzione satura molto lentamente, ad es. immergendo il recipiente in un altro riempito di acqua bollente.

307. Tetracloruro di piombo. - Il tetracloruro di piombo PbCl_4 o cloruro piombico si ottiene come un liquido oleoso giallognolo pesante (peso specifico 3,18) decomponendo con acido solforico concentrato il cloropiombato di ammonio che si produce a sua volta inviando una corrente di cloro secco in una soluzione di cloruro di piombo aggiungendo poi del cloruro di ammonio. Si sospendono ad es. 10 gr di cloruro di piombo cristallizzato in circa 200 cm^3 di acido cloridrico concentrato e vi si fa passare una corrente di cloro secco sino a soluzione limpida, aggiungendo ancora se occorre dell'altro acido. Alla soluzione raffreddata con ghiaccio si aggiunge una soluzione pure fredda di 4,2 gr di cloruro ammonico in poca acqua. Si separa il cloropiombato di ammonio:



in poltiglia cristallina gialla; si lascia in riposo per un'ora sempre raffreddando, poi lo si raccoglie alla pompa e lo si lava con alcol.

Per ottenere il tetracloruro di piombo lo si introduce poco a poco in circa 30 volte il suo peso di acido solforico concentrato tenuto freddo mediante ghiaccio:



Il cloruro piombico si separa in piccole goccioline che si riuniscono sul fondo separandosi dall'acido solforico contenente in sospensione il solfato di ammonio cristallizzato. Si isola il tetracloruro di piombo e lo si lava con acido solforico concentrato per allontanare le piccole quantità di solfato ammonico ancora trattenute.

308. Ioduro di piombo. - I. Allo stato di polvere amorfa di color giallo vivo si ottiene il ioduro di piombo PbI_2 precipitando con la quantità necessaria di ioduro potassico una soluzione di nitrato o di acetato di piombo. È preferibile impiegare il nitrato; se ne sciolgono ad es. 15 gr in 100 cm^3 di acqua e vi si aggiunge a freddo una soluzione di 15 gr di ioduro potassico in altri 100 cm^3 di acqua sino a che cessa la precipitazione. Si raccoglie il ioduro di piombo, lo si lava con acqua fredda e lo si asciuga in stufa a 50° . Va conservato al riparo dalla luce.

II. Per ottenerlo in cristalli lamellari di un bel colore giallo oro brillante lo si scioglie in una soluzione satura di acetato sodico acidulata con acido acetico riscaldando alla ebollizione; una soluzione bollente di 25 gr di acetato sodico in 75 cm^3 di acqua scioglie circa 7 gr di ioduro potassico, il quale cristallizza per raffreddamento.

309. Iodopiombito potassico. - Il iodopiombito di potassio $KPbI_3$ si ottiene facendo reagire in acetone il ioduro di piombo con ioduro potassico presi in proporzioni equimolecolari (461 p. del primo per 166 p. del secondo); dalla soluzione acetonica l'etere solforico lo precipita in cristalli incolori.

Viene adoperato come reattivo per la ricerca della umidità. Lo si scioglie a tale scopo in 4 volte il suo peso di acetone e nella soluzione si immergono delle listerelle di carta da filtro che poi si fanno essiccare al riparo dalla umidità; in presenza di una traccia di vapor acqueo le cartine ingialliscono perché l'acqua decompone il sale complesso liberando il ioduro di piombo. Si rigenera la carta reattiva ingiallita bagnandola con acetone.

310. Nitrato di piombo. - Lo si ottiene come sotto prodotto nella preparazione del biossido di piombo dal minio (vedi n. 303 - I. A) e si prepara per azione dell'acido nitrico sul piombo metallico o sul litargirio. Si prendono ad es. 100 gr di litargirio e si introducono poco a poco agitando in una miscela formata da 250 cm^3 di acqua e circa 75 cm^3 di acido nitrico concentrato riscaldata in una capsula su bagno di sabbia. Quando tutto l'ossido di piombo è passato in soluzione:



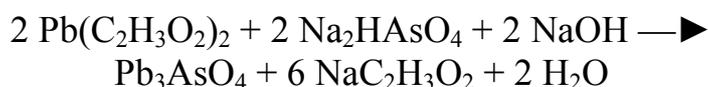
si filtra se vi è un residuo insolubile e si concentra sino ad avere alla ebollizione la densità 1,53 (50° Bé.); per raffreddamento il nitrato di piombo si depone in cristalli ottaedrici.

311. Arseniato di piombo. - I. L'arseniato dipiombico PbHAsO_4 si forma nella doppia decomposizione fra acetato o nitrato di piombo e arseniato bisodico, presi entrambi in soluzione non concentrata. Ad es. si sciolgono 100 gr di acetato di piombo in circa 500 cm^3 di acqua e vi si aggiunge agitando la soluzione ottenuta con 90 gr di arseniato bisodico e 250-300 cm^3 di acqua; l'arseniato bipiombico precipita:



formando una polvere bianca amorfa che lasciata a contatto con il liquido di reazione, tanto più a caldo, assume la struttura cristallina. Il precipitato si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria od in stufa.

II. L'arseniato tripiombico $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ si ottiene per doppio scambio fra nitrato od acetato di piombo e arseniato bisodico in ambiente alcalino, vale a dire in presenza di idrossido di sodio:



oppure facendo agire a caldo 60 gr di acido arsenico commerciale a 75° Bé. portati con acqua ad una concentrazione di 15-20° Bé. con 100 gr di litargirio in polvere fina; la reazione viene facilitata dall'addizione di un po' di acido nitrico che poi si neutralizza con idrossido di sodio o con soda Solvay. Il precipitato bianco pesante si raccoglie per filtrazione, si lava con acqua e si asciuga.

312. Borato di piombo. - La composizione del borato di piombo, composto adoperato nell'industria ceramica e come essiccativo, è molto variabile e dipende dal modo di preparazione.

I. Nel processo per via secca si fa fondere il litargirio con acido borico; prendendo ad es. 100 gr del primo e 28 gr del secondo si ottiene un vetro incolore che si riduce in polvere fina nel mortaio. La sua composizione lo avvicina al metaborato di piombo $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$.

I. Nel processo per via umida ad una soluzione satura di 100 gr di nitrato di piombo si aggiunge una soluzione pure satura di 61 gr di borace; il precipitato bianco formatosi si raccoglie per filtrazione e si lava con acqua fredda.

313. Fluosilicato di piombo. - Adoperato nella raffinatura elettrolitica del piombo e nella piombatura galvanica il fluosilicato di piombo si ottiene sciogliendo il litargirio od il carbonato basico di piombo in un eccesso di acido fluosilicico.

314. Carbonato basico di piombo. - I. Aggiungendo una soluzione di carbonato sodico ad una di nitrato o di acetato di piombo si ottengono dei carbonati di piombo più o meno basici a seconda della concentrazione delle soluzioni e della loro temperatura; la polvere bianca amorfa che si separa si raccoglie, si lava con acqua e si fa seccare all'aria.

II. Il processo così detto « di Clichy » che conduce al carbonato basico di piombo commerciale costituente la « biacca o bianco di piombo » può venir realizzato in piccolo procedendo come segue. Si sciolgono 30 gr di acetato neutro di piombo in 150 cm³ di acqua e si riscalda la soluzione all'ebollizione addizionandola di 10 gr di litargirio ridotto in polvere fina; questo poco a poco si scioglie trasformando l'acetato neutro in acetato basico. In tale soluzione fredda, che segna circa 18° Bé., si introduce una corrente di anidride carbonica la quale determina la precipitazione di un carbonato basico di piombo a cui si attribuisce la formula 2PbCO₃.Pb(OH)₂; la reazione può essere rappresentata dalla equazione:



la quale indica che si rigenera dell'acetato neutro di piombo. A precipitazione ultimata si raccoglie il sale di piombo su un filtro, lo si lava con acqua e lo si asciuga. Il liquido filtrato a cui si aggiungono le prime acque di lavaggio del precipitato, contiene l'acetato neutro di piombo e si presta per la preparazione di nuovo acetato basico.

315. Cromo metallico. - Il metodo più semplice per la produzione del cromo metallico è basato sulla riduzione alluminotermica dell'ossido di cromo. Si mescolano ad es. 100 gr di sesquiossido di cromo secco con 40 gr di limatura di alluminio, si introduce la miscela in un crogiolo di magnesia (serve anche un crogiolo di terra refrattaria rivestito di magnesia) che si colloca in un altro crogiolo comune di dimensioni maggiori allo scopo di evitare che una improvvisa rottura disperda il contenuto infiammato. Sulla superficie della miscela, entro un piccolo incavo, si pongono alcuni gr di una miscela formata da 1 p. di alluminio in polvere molto fina e 6 p. di perossido di bario che poi si accende avvicinando una miccia bagnata di alcol ed infiammata sostenuta da un bastoncino di ferro. Immediatamente la rea-

zione si inizia:



accompagnata da grande sviluppo di calore e talora da proiezioni di sostanza incandescente, per cui conviene stare a relativa distanza. Quando la reazione è terminata si spezza la crosta dura di allumina formatasi (si rompe più facilmente il crogiolo) e si raccoglie il piccolo globulo di cromo metallico.

316. Sesquiossido di cromo. - Il sesquiossido di cromo Cr_2O_3 si ottiene allo stato di polvere verde cupo calcinando l'idrossido di cromo oppure decomponendo il bicromato potassico in presenza di un composto ossidabile, ad es. zolfo, glicerina, ecc.

I. Impiegando lo zolfo si mescolano intimamente 40 gr di bicromato potassico polverizzato con 20 gr di fiori di zolfo e si riscalda al rosso la miscela in un crogiolo. Quando la reazione:



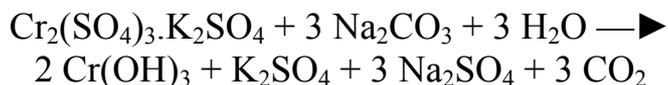
è terminata si lascia raffreddare, si toglie la massa verdastra formatasi, la si polverizza e la si lava più volte con acqua bollente per allontanare il solfato di potassio; il residuo è infine essiccato.

II. Impiegando come riducente la glicerina si pongono in una grande capsula metallica 25 gr di bicromato potassico, 5 cm^3 di glicerina della densità 1,23 riscaldando poi a bagnomaria; di solito la miscela si infiamma spontaneamente quando la si agita; in caso contrario la si accende avvicinando una fiamma al liquido sciropposo quando ha preso un color bruno. Non appena è avvenuta l'inflammazione si copre la capsula per evitare proiezioni. A reazione terminata si riprende il residuo voluminoso con acqua calda, si filtra, si lava il sesquiossido di cromo con acqua bollente e poi lo si essicca.

III. Per avere il sesquiossido di cromo in polvere cristallina, dura, di alto valore abrasivo si riscalda al rosso in un crogiolo una miscela di 20 gr di bicromato potassico e 12 gr di cloruro sodico disidratato, il quale fa da fondente; quando cessa lo sviluppo di fumi bianchi, si lascia raffreddare, si raccoglie l'ossido di cromo, lo si lava con acqua e lo si fa essiccare.

317. Idrossido di cromo. - I. L'idrossido di cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ si ottiene come massa gelatinosa azzurroverdastra decomponendo una soluzione bollente di solfato o di allume di cromo con un leggero eccesso di ammoniaca

oppure di carbonato sodico. Ad es. si sciolgono 100 gr di allume di cromo in circa 200 cm³ di acqua bollente e sempre facendo bollire si aggiunge poco a poco una soluzione di 45 gr di soda Solvay in altri 200 cm³ di acqua; si produce una viva effervescenza dovuta alla liberazione di anidride carbonica e si separa l'idrossido di cromo:



che si raccoglie su un filtro, si lava a lungo con acqua bollente e si fa asciugare a bassa temperatura.

II. Un idrossido di cromo complesso è il « verde di Guignet » adoperato nella pittura. Lo si può preparare riscaldando al rosso una miscela molto intima di 10 gr di bicromato potassico e 30 gr di acido borico elevando la temperatura al rosso; dopo raffreddamento si tritura la massa e la si tratta con acqua sino ad eliminazione totale dei composti solubili.

318. Fluoruro di cromo. - Allo stato di polvere cristallina verde il fluoruro di cromo CrF₃·4H₂O si ottiene sciogliendo l'idrossido di cromo precipitato di recente in acido fluoridrico concentrato posto in una capsula di piombo; la soluzione si concentra a mite calore aggiungendo di tanto in tanto un po' di acido fluoridrico per compensare quello che volatizza.

319. Cloruro cromoso. - Il cloruro cromoso CrCl₂ si ottiene per riduzione con zinco del cloruro cromatico. Si prende un pallone di vetro della capacità di 250 cm³ chiuso da un tappo portante un tubetto di vetro a punta affilata, vi si pongono 25 gr di granaglia di zinco e 8 cm³ di acido cloridrico concentrato; quando lo sviluppo dell'idrogeno è abbondante si introducono rapidamente 90 gr di cloruro cromatico cristallizzato, tornando a chiudere il pallone. Il liquido prende poco a poco una colorazione azzurra. Quando la riduzione del cloruro cromatico è terminata si decanta la soluzione azzurra in un recipiente contenente anidride carbonica evitando più che sia possibile il contatto dell'aria dato che la soluzione cloridrica di questo composto del cromo assorbe avidamente l'ossigeno. Se la soluzione è sufficientemente concentrata il cloruro cromoso si depone poco a poco in cristalli azzurri esaidrati.

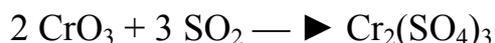
320. Cloruro cromatico. - I. Il cloruro di cromo ordinario CrCl₃ si prepara sciogliendo l'idrossido di cromo precipitato di recente in acido cloridrico; dalla soluzione verde concentrata sino a sciroppo si depongono dei cristallini verdi esaidrati.

II. Si può averlo anche trattando una soluzione di solfato di cromo con cloruro di bario, filtrando il solfato di bario precipitato e concentrando il filtrato.

III. Se nella soluzione sciropposa verde del cloruro cromico tenuta immersa nel ghiaccio si conduce una corrente di acido cloridrico gassoso secco si ottengono dei cristalli di cloruro di cromo colorati in violetto.

321. Solfato di cromo. - 1. Il solfato di cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ si ottiene saturando a caldo dell'acido solforico con dell'idrossido di cromo precipitato di recente; dalla soluzione verde fortemente concentrata e tenuta in riposo per alcuni giorni a bassa temperatura (il suo colore è passato al violaceo) si depongono dei cristalli ottaedrici blu violacei, i quali si producono più facilmente aggiungendo alla soluzione alcuni cristallini dello stesso sale onde costituire un « germe », oppure addizionandola di un po' di alcol. Evaporando invece la soluzione verde sino a secchezza il solfato di cromo si presenta allo stato di polvere verde.

II. Si può ottenerlo anche riducendo con anidride solforosa una soluzione di anidride cromica:



Si conduce la preparazione nel modo indicato al n. 322-I. La riduzione dall'anidride cromica può venir effettuata anche con alcol in presenza di acido solforico (vedi n. 322-11).

322. Allume di cromo. - È il solfato doppio di cromo e potassio $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ e lo si può avere facendo cristallizzare una soluzione contenente quantità equimolecolari di solfato di cromo e di potassio. Torna più comodo ottenerlo per riduzione di una soluzione di bicromato potassico in presenza di acido solforico.

I. Impiegando come sostanza riducente l'anidride solforosa si procede come segue: si sciolgono 50 gr di bicromato potassico in 300 cm^3 di acqua e si aggiungono poco a poco alla soluzione 9 cm^3 di acido solforico a 66° Be. ; si fa passare nella miscela una lenta corrente di anidride solforosa, la quale determina la reazione:



La soluzione dal color aranciato iniziale passa al verde quando la riduzione è terminata. La reazione è accompagnata dallo sviluppo di calore; se questo viene fatto assorbire da un bagno di acqua corrente o rinnovata con

frequenza in modo da mantenere la temperatura sotto i 50°, la soluzione prende una colorazione violetta e da essa l'allume si depone in cristalli violacei, i quali sono talvolta voluminosi. Essi contengono dell'acido solforico libero e vanno purificati con una nuova cristallizzazione dopo averli sciolti in pochissima acqua a 30°.

II. Quando la riduzione del bicromato si fa con l'alcol, si sciolgono in una capsula ad es. 50 gr di bicromato in 250 cm³ di acqua, si aggiungono 28 cm³ di acido solforico concentrato e poi, disponendo attorno alla capsula del ghiaccio pesto, si introducono poco a poco, sotto agitazione, circa 25 cm³ di alcol di 90°, avendo cura che la temperatura del liquido non oltrepassi i 20°. In queste condizioni l'alcol viene ossidato in aldeide acetica ed anche in acido acetico. Quando tutto l'alcol è stato aggiunto si agita ancora per qualche minuto, indi si lascia in riposo; l'allume di cromo si depone in cristalli che dopo esser raccolti si purificano per ricristallizzazione come è detto sopra.

323. Anidride cromica. - L'anidride cromica CrO₃ che si usa anche chiamare acido cromatico, si ottiene decomponendo con acido solforico concentrato una soluzione pure concentrata di bicromato potassico. Si sciolgono ad es. 100 gr di bicromato potassico in 150 cm³ di acqua bollente e prima che la soluzione si raffreddi si aggiungono, dapprima lentamente, poi rapidamente, 120 cm³ di acido solforico concentrato. La miscela si riscalda e prende una colorazione rossa. Si lascia in riposo per una notte in ambiente fresco ed al mattino si decanta la parte liquida contenente l'anidride cromica dai cristalli di solfato acido di potassio che si sono separati:



Si lavano i cristalli con alcuni cm³ di acqua per allontanare l'anidride cromica trattenuta; l'acqua di lavaggio si aggiunge al liquido decantato. Questo si riscalda a 80-90° e si addiziona di 150 cm³ di acido solforico al 20% e poi di acqua per sciogliere l'anidride cromica che può essersi depositata: si evapora successivamente sino a pellicola cristallina. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli di anidride cromica, che può ancora aversi in altra quantità per ulteriore concentrazione delle acque madri. Si raccolgono su lana di vetro o su amianto e poi si fanno asciugare sopra un piatto poroso.

Le soluzioni di anidride cromica non possono venir filtrate su carta; questa viene tosto distrutta provocando la riduzione dell'anidride cromica in sesquiossido di cromo.

II. L'anidride cromica del commercio contiene sovente dell'acido solfo-

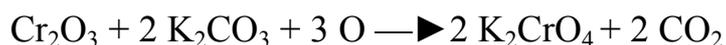
rico allo stato libero. Per purificarla la si porta in soluzione in poca acqua, si aggiunge un po' di cromato di bario (vedi n. 327), si riscalda per qualche minuto alla ebollizione, poi si lascia raffreddare e si filtra; dalla soluzione concentrata sino a pellicola l'anidride cromica si depone in aghi od in piccole lamine rosse.

324. Cloruro di cromile. - Il cloruro di cromile CrO_2Cl_2 si ottiene come liquido rosso sangue fumante all'aria mescolando 10 gr di bicromato potassico polverizzato secco (per riscaldamento a 130° mantenendo la polvere in continua agitazione) con 18 gr di cloruro sodico ridotto anch'esso in polvere e disidratato; la miscela si introduce in una storta della capacità di 250 cm^3 ben asciutta assieme a 50 cm^3 di acido solforico monoidrato; il collo della storta si fa penetrare in un palloncino immerso in un bagno di acqua fredda. Si produce immediatamente una viva reazione accompagnata dallo sviluppo di fumi densi rossobruni:



Quando la reazione comincia a calmarsi si riscalda dolcemente in modo da distillare il cloruro di cromile che si condensa nel pallone. Il prodotto si rettifica per distillazione; bolle a 117° .

325. Cromato potassico. - I. Il cromato potassico K_2CrO_4 si ottiene in laboratorio ossidando il sesquiossido di cromo per fusione con nitrato o clorato potassico in presenza di carbonato di potassio. Ad es. si uniscono intimamente 50 gr dell'ossido di cromo con 100 gr di carbonato di potassio e 25 gr di salnitro, si introduce la miscela in un crogiolo in modo da riempirlo solo per $2/3$ (durante la fusione la massa rigonfia) e si riscalda al rosso agitando di tanto in tanto con un bastoncino di ferro. Quando la massa ha preso un color giallo uniforme (se è necessario si fa ancora un'aggiunta di nitrato di potassio) e da essa non si liberano più bollicine gassose, si cola su una lastra di ferro e dopo raffreddamento si polverizza. Si fa poi bollire la polvere con acqua onde portare in soluzione il cromato potassico formatosi:



si filtra, si acidifica debolmente con acido acetico la soluzione gialla (il colore passa al rosso aranciato), si la bollire per alcuni minuti, si aggiunge la quantità strettamente necessaria di carbonato di potassio o di potassa caustica per dare alla soluzione una reazione alcalina debole e si concentra infine sino a pellicola superficiale; per raffreddamento il cromato di potassio

si depone in cristalli rombici gialli.

II. Si ottiene anche neutralizzando la soluzione di bicromato potassico con potassa caustica o con carbonato di potassio:



Ad es. si sciolgono 100 gr di bicromato potassico in 250 cm³ di acqua bollente ed al liquido si aggiunge poco a poco, agitando e continuando a far bollire, tanto idrossido di potassio o carbonato potassico (circa 50 gr) in soluzione concentrata sino a reazione leggermente basica; il colore della soluzione deve essere nettamente giallo. Si concentra e si fa cristallizzare.

326. Cromato di sodio. - Lo si ottiene procedendo come è detto al numero precedente.

I. sostituendo il nitrato ed il carbonato di potassio con i corrispondenti sali di sodio; dopo l'acidificazione con acido acetico della soluzione gialla contenente il cromato di sodio Na₂CrO₄ si fa bollire per qualche minuto, poi si aggiunge dell'idrossido di sodio o del carbonato sodico sino a reazione debolmente alcalina e si evapora la soluzione di color giallo netto sino a secchezza.

II. Si può partire dal ferro-cromo del commercio che contiene generalmente 60% di cromo conducendo la preparazione nel modo indicato al n. I oppure determinando l'ossidazione del cromo con perossido di sodio. In questo caso si prendono ad es. 100 gr della lega ridotta in limatura, si mescolano con 50 gr di carbonato sodico secco e 10 gr di perossido di sodio e si riscalda la miscela in un crogiolo di ferro sino a fusione incipiente; a questo punto si toglie la fiamma per evitare una reazione troppo violenta. Quando la massa è in fusione tranquilla si aggiungono ancora poco a poco altri 10 gr di perossido di sodio e dopo aver continuato a riscaldare per 15-20 minuti, si cola la massa fusa su una lastra di ferro, la si polverizza e la si fa bollire con acqua per sciogliere il cromato di sodio formatosi. Si separa per filtrazione il residuo indisciolto e si procede come è stato dello al n. I.

III. Si trasforma il bicromato di sodio in cromato neutralizzandone la soluzione con idrossido di sodio o con carbonato sodico come è detto al n. 325-II.

327. Cromato di bario. - Il cromato di bario BaCrO₄ si ottiene per doppia decomposizione fra cromato potassico e cloruro di bario oppure aggiungendo ad una soluzione di questo sale addizionata di acetato sodico una soluzione di bicromato di potassio sino a precipitazione completa; il precipitato è raccolto, lavato con acqua e fatto essiccare.

328. Cromato di piombo. - I. Il cromato neutro di piombo PbCrO_4 usato come colore minerale con il nome di « giallo cromo » si ottiene precipitando una soluzione di nitrato o di acetato di piombo con cromato o bicromato potassico; la tinta gialla è più o meno viva a seconda della natura dei composti fatti reagire, della concentrazione delle loro soluzioni e della temperatura. Ad es. si sciolgono 100 gr di nitrato di piombo in 500 cm^3 di acqua calda e si aggiunge agitando una soluzione di circa 60 gr di cromato potassico in 250 cm^3 di acqua pure calda; il precipitato formatosi è raccolto, lavato e fatto essiccare.

II. Il cromato basico di piombo chiamato in commercio « arancio di cromo » e a cui si dà la formula $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ si ottiene precipitando a caldo con bicromato potassico l'acetato di piombo basico oppure trattando a caldo la soluzione di nitrato o di acetato di piombo con bicromato potassico addizionale di carbonato sodico o di soda caustica in quantità superiore a quella che occorre per farlo passare allo stato di cromato.

329. Cromato di zinco. - Il prodotto adoperato come pigmento sotto il nome di « giallo di zinco » non corrisponde al vero cromato di zinco ZnCrO_4 ma ha una composizione complessa ed alquanto variabile a seconda del modo di preparazione. Non lo si ottiene quasi mai per doppia decomposizione fra una soluzione di solfato di zinco ed una di cromato sodico o potassico, bensì facendo agire il bicromato di potassio sopra una soluzione di solfato basico di zinco preparato sciogliendo ossido di zinco in acido solforico preso in quantità minore di quella necessaria per ottenere il sale normale. Ad es. si impastano 100 gr di ossido di zinco con acqua in modo da avere una poltiglia molto fluida, la quale si versa poco a poco in 50 gr di acido solforico a 66° Bé . diluiti con 250 cm^3 di acqua e riscaldati a $50-60^\circ$; quando ha quasi totalità dell'ossido di zinco è passata in soluzione, si filtra e si aggiungono al liquido limpido 125 gr di bicromato potassico sciolti in 250 cm^3 di acqua calda. Il giallo di zinco si depone quasi subito; lo si raccoglie, lo si lava due o tre volte con acqua, poi si fa seccare e per ultimo si macina.

330. Cromato mercurioso. - Il cromato mercurioso Hg_2CrO_4 si prepara aggiungendo ad una soluzione di cromato potassico del nitrato mercurioso; prende origine il cromato mercurioso amorfo di color bruno, ma riscaldandolo nella soluzione stessa da cui proviene prende la struttura cristallina ed un color rosso vivo.

331. Bicromato potassico. - I. La soluzione di cromato potassico otte-

nuta, come è stato detto al n. 325-1, facendo bollire con acqua il prodotto della ossidazione del sesquiossido di cromo, viene leggermente acidulata con acido solforico diluito, fatta bollire per qualche minuto, filtrata e poi evaporata sino a raggiungere la densità di 1,36 (38° Bé.); per raffreddamento il bicromato potassico $K_2Cr_2O_7$ cristallizza. I cristalli di color rosso aranciato sono raccolti ed asciugati per esposizione all'aria. Si purificano con una nuova cristallizzazione sciogliendoli in circa il loro peso di acqua bollente.

II. Disponendo di bicromato sodico (vedi n. 332) lo si trasforma in sale potassico per doppia sostituzione con cloruro di potassio. Si sciolgono ad es. 100 gr di bicromato sodico e 48 gr di cloruro potassico in circa 250 cm³ di acqua bollente e si mantiene la soluzione in dolce ebollizione per qualche minuto; si raffredda poi rapidamente mantenendo il liquido in agitazione. Il bicromato potassico si depona in piccoli cristalli che trattengono una certa quantità di cloruro di sodio; si purificano facendo ricristallizzare come è detto sopra.

332. Bicromato sodico. - Si prepara dal cromato di sodio procedendo come è stato indicato per il bicromato potassico (vedi n. precedente - I); la soluzione acida si concentra sino alla densità di 1,7 ed allora si depona il solfato di sodio. Dopo filtrazione si concentra sino a raggiungere la densità 1,9 poi si lascia cristallizzare; il bicromato sodico si separa in cristalli triclinali, assai deliquescenti che corrispondono alla formula $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. Evaporando invece sino a secchezza e poi portando il residuo per alcuni minuti a 130° si ottiene il sale allo stato anidro poco igroscopico.

333. Bicromato di ammonio. - Questo composto $(NH_4)_2Cr_2O_7$ si ottiene sciogliendo dell'anidride cromica in acqua e dividendo la soluzione in due volumi eguali; si neutralizza il primo con la quantità necessaria di ammoniaca per cui prende origine il cromato di ammonio giallo, che si trasforma in bicromato aggiungendo la rimanente parte della soluzione cromica. Si concentra sino a cristallizzazione.

334. Clorocromato di potassio. - Si prepara riscaldando con precauzione il bicromato potassico con acido cloridrico concentrato. Si polverizzano finemente ad es. 10 gr di bicromato e si aggiungono nello stesso mortaio 14 gr di acido cloridrico concentrato tornando a macinare con il pestello; la poltiglia si introduce poi in un bicchiere che si riscalda dolcemente sino a che si percepisce l'odore di cloro. A questo punto si cessa di riscaldare, si aggiungono 15 cm³ di acqua e si lascia raffreddare lentamente. Il clorocromato di potassio, che si è formato secondo l'equazione:



si separa in cristalli aghiformi di color rosso rubino, i quali si raccolgono, si lavano rapidamente con poco acido cloridrico (l'acqua li decompone) e si fanno essiccare a 100°. Vanno conservati in recipienti chiusi.

335. Percromato di calcio. I. Si ottiene allo stato di polvere giallo bruna della composizione $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aggiungendo lentamente un volume di acqua ossigenata al 30% a 3 volumi di una soluzione satura di cromato di calcio raffreddata a -5° mediante ghiaccio e sale. Dopo riposo si raccoglie il prodotto solido per filtrazione alla pompa, lo si lava prima con acqua ghiacciata, poi con acetone e poi lo si asciuga in un essiccatore a cloruro di calcio fuso.

II. Si può ottenerlo anche preparando dapprima una soluzione di acido percromico facendo agire a 0° dell'acqua ossigenata al 30% su idrossido di cromo precipitato, di recente e lavato a fondo. Dopo circa un'ora si aggiunge alla soluzione dell'acetato di calcio e si raccoglie il percromato di calcio che è precipitato.

336. Anidride molibdica. - I. Chiamata anche triossido di molibdeno e comunemente acido molibdico, l'anidride molibdica si ottiene calcinando il molibdato di ammonio:



Il sale viene polverizzato, distribuito in strato sottile sopra una lastra di alluminio e riscaldato progressivamente sino a che tutta l'ammoniaca è stata eliminata (una cartina di tornasole rossa non deve diventare azzurra per esposizione ai vapori) ed il residuo ha preso una tinta gialla uniforme. In qualche caso la colorazione è alquanto verdastra a causa della formazione di ossidi inferiori; si lascia allora digerire per qualche ora il prodotto con acido nitrico concentrato, poi si evapora sino a secchezza.

II. La si ottiene anche decomponendo il molibdato sodico con acido nitrico diluito; il precipitato bianco si raccoglie su un filtro, si lava con acqua e si asciuga ad alta temperatura.

337. Molibdato sodico. - Lo si prepara partendo dal ferro-molibdeno ad alto titolo (80-85% di molibdeno), riscaldando la sua limatura in un crogiolo di ferro dopo averla mescolata con carbonato sodico e perossido di sodio; si riscalda dapprima a piccola fiamma per moderare la reazione poi si innalza la temperatura portando la massa a fusione tranquilla. Occorrendo

si fa ancora un'aggiunta di perossido di sodio. Dopo raffreddamento si pone il crogiolo in una grossa capsula contenente dell'acqua e si fa bollire per spappolare la massa e portare in soluzione il molibdato sodico formatosi; si filtra e si concentra la soluzione sino a pellicola; per raffreddamento si ottengono delle pagliette cristalline brillanti corrispondenti alla formula $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

338. Molibdato ammonico. - I. Viene preparato sciogliendo l'anidride molibdica in un leggero eccesso di ammoniaca concentrata; dalla soluzione si depono il molibdato ammonico in cristalli prismatici aventi la formula $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La cristallizzazione è favorita dall'addizione di alcol.

II. Indichiamo sommariamente il modo di produrlo dal solfuro di molibdeno naturale (molibdenite). Il minerale arricchito in modo da contenere almeno il 90% di solfuro di molibdeno viene polverizzato e dopo miscela con sabbia silicea grossolana, riscaldato al rosso debole sopra una lastra di ferro o di alluminio, ove di tanto in tanto lo si rimescola; si prolunga il riscaldamento sino a che tutto il solfuro si è trasformato in anidride molibdica e la massa ha preso a caldo un color giallo limone. Dopo raffreddamento si riprende il prodotto con ammoniaca diluita, si filtra la parte indisciolta, si evapora a secchezza la soluzione ammoniacale che deve essere limpida; se presenta una colorazione azzurrognola dovuta alla formazione di ossidi inferiori del molibdeno, si aggiunge un po' di acqua ossigenata prima della completa evaporazione. Il residuo si lascia digerire con acido nitrico concentrato per almeno 24 ore, poi si fa evaporare l'acido nitrico e si scioglie l'anidride molibdica in ammoniaca concentrata; per ultimo si fa cristallizzare il molibdato ammonico formatosi.

IV. Raccogliendo i precipitati di fosfomolibdato ammonico che si ottengono nel dosaggio dell'acido fosforico, si possono utilizzare per rigenerare il molibdato di ammonio. A tale scopo essi vengono spappolati in acqua e decomposti con un leggero eccesso di acido nitrico diluito, riscaldando a bagnomaria; si lascia raffreddare, si raccoglie l'anidride molibdica impura che si è separata, la si lava con acqua e la si scioglie in un leggero eccesso di ammoniaca concentrata. Per allontanare, l'acido fosforico trattenuto si aggiunge un po' di miscela magnesiacca (soluzione di 5,5 gr di cloruro di magnesio cristallizzato e di 10,5 gr di cloruro ammonico in 100 cm^3 di acqua) si agita bene e si lascia in riposo per qualche ora in ambiente fresco. Dopo filtrazione del precipitato cristallino di fosfato magnesico-ammonico, si concentra il liquido sino a piccolo volume, si torna a precipitare l'anidride molibdica per acidificazione con acido nitrico, la si raccoglie, la si lava con acqua ed infine la si trasforma in molibdato ammonico sciogliendola in ammoniaca.

339. Acido fosfomolibdico. - Se ad una soluzione di fosfato bisodico acidificata con acido nitrico si aggiunge in leggero eccesso una soluzione di molibdato ammonico e si riscalda verso i 60° si separa come precipitato giallo pesante il fosfomolibdato ammonico che essiccato a 160-180° ha la composizione $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Trattando il precipitato più volte con acqua regia bollente, raccogliendo le diverse soluzioni ed evaporandole sino a piccolo volume cristallizza per raffreddamento l'acido fosfomolibdico $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in prismi monoclini gialli, solubili in acqua.

340. Tungstato di sodio. - Si può ottenere questo composto dai filamenti delle lampade elettriche fuori uso oppure dal ferro-tungsteno del commercio riscaldando la polvere con una miscela di carbonato e di nitrato sodico (quest'ultimo sale può sostituirsi con perossido di sodio); il prodotto della disaggregazione si fa bollire con acqua che porta in soluzione il tungstato di sodio che si è formato. Il liquido si concentra sino a piccolo volume, poi si acidifica con acido nitrico che determina la separazione dell'acido tungstico H_2TuO_4 allo stato di polvere bianca. Questa viene raccolta, lavata con acqua e sciolta a caldo nella quantità necessaria di idrossido di sodio; dalla soluzione concentrata si depone in pagliette madreperlacee il tungstato di sodio $\text{Na}_2\text{TuO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

341. Tungstato di calcio. - Adoperato nella preparazione di schermi fluorescenti il tungstato di calcio si prepara trattando la soluzione del tungstato di sodio con la quantità necessaria di cloruro di calcio; il precipitato si lava ripetutamente con acqua calda e si essicca in stufa.

342. Manganese metallico. - In laboratorio lo si ottiene per via alluminotermica procedendo come è stato indicato per il cromo (vedi n. 315) impiegando una miscela di biossido di manganese polverizzato e di limatura di alluminio presi nelle proporzioni indicate dalla equazione:



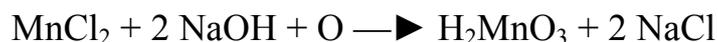
vale a dire 261 gr di biossido di manganese per 54 gr di alluminio. La miscela si accende con una miccia costituita da perossido di bario e polvere di magnesio. Una volta iniziata la reazione, se la capacità del crogiolo lo permette, si aggiunge ancora con precauzione ed a cucchiaini delle nuove quantità della miscela di biossido di manganese e di alluminio. Poiché la temperatura di fusione del manganese è molto elevata, se non si lavora su una quantità di sostanza un po' grande, il metallo è ottenuto allo stato di

globuli disseminati nell'allumina che riempie il fondo del crogiolo; in caso contrario il metallo si unisce in un unico blocco che si toglie spezzando il crogiolo quando si è raffreddato.

343. Biossido di manganese. - Il biossido di manganese MnO_2 costituisce il minerale pirolusite. Si considera come biossido di manganese artificiale e viene chiamato anche « biossido di manganese rigenerato » un prodotto costituito dall'acido metamanganico H_2MnO_3 e principalmente dai suoi sali manganese, quale ad es. il composto $MnMnO_3$. Con l'antica notazione dualistica l'acido metamanganico si rappresenta con $MnO_2.H_2O$ (idrato di biossido di manganese) e il sale normale accennato con $MnO.MnO_2$. La composizione di tale prodotto, che si presenta generalmente allo stato di polvere bruna, è molto variabile e dipende dal modo di preparazione.

I. Lo si ottiene riscaldando all'aria ad una temperatura compresa fra 300 e 400° l'ossido manganoso proveniente dalla calcinazione del nitrato o del carbonato di manganese o anche dell'ossalato; pare che se il riscaldamento dell'ossido manganese si compie in presenza di una piccola quantità di clorato o di nitrato potassico si ottenga un prodotto a maggior tenore in manganese tetravalente, come il bimetamanganato $MnO.2MnO_2$.

II. Aggiungendo alla soluzione acquosa un leggero eccesso di ammoniaca diluita precipita l'idrossido manganoso $Mn(OH)_2$ di color bianco (la precipitazione è solo parziale), il quale si ossida lentamente all'aria trasformandosi in acido metamanganico di color bruno. L'ossidazione avviene rapidamente se nella soluzione ammoniacale si fa gorgogliare una corrente di aria o di ossigeno, oppure se si aggiunge un po' di acqua ossigenata. Se come ossidante si impiega ipoclorito di sodio conviene effettuare la precipitazione dell'idrossido manganoso con idrossido di sodio:



Il prodotto precipitato si raccoglie, si lava con acqua sino a reazione neutra e si fa essiccare a caldo.

III. Si fanno sciogliere alla ebollizione 100 gr di solfato di manganese cristallizzato (o la quantità corrispondente di cloruro di manganese) in 500 cm^3 di acqua, e sempre continuando a riscaldare si aggiungono circa 45 gr di permanganato potassico sciolti in 250 cm^3 di acqua bollente sino a che la soluzione rimane permanentemente colorata in rosso. Si separano dei nocchi bruni formati da manganali manganosi complessi.

IV. Se la reazione sopracitata si fa avvenire in presenza di un sale di zinco il precipitato è formato anche da metamanganati di zinco di composizione variabile ma contenenti tutto il manganese allo stato tetravalente,

come ad es. nel composto $2\text{MnO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Si sciolgono ad es. 100 gr di solfato di manganese cristallizzato in 500 cm^3 di acqua bollente, si aggiunge una soluzione pure bollente di 125 gr di solfato di zinco in altri 500 cm^3 di acqua e sempre facendo bollire si introduce la soluzione anzidetta di permanganato potassico sino a colorazione rossa persistente. Il precipito viene raccolto, lavato con acqua e fatto essiccare in stufa.

344. Cloruro manganoso. - I. Costituisce il sotto prodotto della preparazione del cloro per riscaldamento dell'acido cloridrico con biossido di manganese (vedi n. 5-II) oppure con permanganato potassico (vedi u. 5-III); la soluzione residuaria si concentra sino a che segna alla ebollizione 1,48 al densimetro e si abbandona alla cristallizzazione. Il cloruro di manganese si separa in cristalli leggermente rosei della formula $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

II. Il prodotto proveniente dall'attacco della pirolusite con acido cloridrico è impuro; per purificarlo conviene scioglierlo in acqua calda; si preleva poi una parte aliquota della soluzione, ad es. 1/12 e la si addiziona di un leggero eccesso di carbonato di sodio o di ammonio per trasformare il cloruro di manganese in carbonato. Questo è lavato tre o quattro volte per decantazione con acqua bollente, poi lo si spappola nella rimanente quantità della soluzione del sale di manganese. La miscela si fa bollire per qualche tempo, poi si filtra e si evapora il filtrato per far cristallizzare il cloruro depurato.

345. Solfato di manganese. - I. Lo si prepara riscaldando il biossido di manganese con acido solforico concentrato. Si prendono ad es. 50 gr di pirolusite ridotta in polvere fina, si impastano in una capsula con circa 150 gr di acido solforico a 66° Bé . e si riscaldano su bagno di sabbia elevando progressivamente la temperatura sino a che il residuo ha preso una colorazione bianca rosata ed è cessato lo sviluppo dei fumi bianchi dell'acido solforico eccedente. In queste condizioni il biossido di manganese passa allo stato di solfato:



mentre l'ossido di ferro sempre presente nella pirolusite si trasforma in solfato ferrico. Si riscalda successivamente a fiamma diretta od in una muffola senza sorpassare i 300° ; la maggior parte del solfato ferrico si decompone liberando anidride solforica e trasformandosi in sesquiossido di ferro. Si lascia raffreddare; si stacca il residuo dalla capsula, lo si fa bollire in acqua per sciogliere il solfato di manganese inalterato assieme alle piccole quantità del sale ferrico che non si è decomposto, si filtra e alla soluzione si ag-

giungono circa 15 gr di carbonato di bario precipitato (vedi n. 200) agitando di tanto in tanto. Dopo 2-3 ore si filtra una piccola porzione del liquido e si ricerca in essa il ferro mediante tiocianato potassico; se la reazione indica sussistere ancora del ferro si fa una nuova aggiunta di carbonato di bario e si lascia digerire per un paio di ore. Quando tutto il ferro è stato precipitato allo stato di idrossido ferrico, si filtra e si concentra il liquido limpido in una capsula di porcellana sino a che segna all'ebollizione la densità di 1,44 (45° Bé.); per raffreddamento si ottengono dei cristalli rosei di solfato manganoso $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se il sale si deponesse sopra i 30° trattiene solo tre molecole di acqua di cristallizzazione.

II. Si può anche saturare dell'acido solforico con carbonato di manganese aggiunto poco per volta per evitare una effervescenza eccessiva; la soluzione filtrata si concentra sino a 45° Bé. e si lascia cristallizzare.

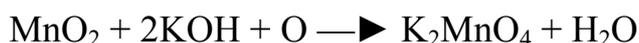
346. Nitrato di manganese. - Il nitrato manganoso si prepara sciogliendo il carbonato di manganese in acido nitrico diluito che si mantiene in leggero eccesso per evitare che nella successiva concentrazione il nitrato si decomponga con liberazione di biossido di manganese. Per raffreddamento si ottengono dei cristalli rosei, deliquescenti, che corrispondono alla formula $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

347. Carbonato di manganese. - Precipitando la soluzione di una sale di manganese con carbonato sodico si ottiene non il carbonato di manganese MnCO_3 , ma un carbonato basico di color bianco, che imbrunisce facilmente tanto più a caldo. Si sciolgono separatamente in acqua calda ad es. 100 gr di solfato di manganese e 130 gr di carbonato sodico cristallizzato; per miscela delle due soluzioni precipita il carbonato basico di manganese, che si lava con acqua tiepida (non oltre i 70°) sino a che l'acqua di lavaggio non reagisce più con il cloruro di bario (assenza di solfato di sodio). Il prodotto lavato si fa poi essiccare all'aria o in stufa ma a bassa temperatura.

348. Ditionato di manganese. - La preparazione del ditionato di manganese MnS_2O_6 è stata descritta al n. 192; conviene però procedere alla sua preparazione decomponendo il ditionato di bario con solfato di manganese onde avere il sale allo stato puro.

349. Permanganato potassico. - I. La preparazione di questo composto si realizza riscaldando una miscela di pirolusite, di potassa caustica e di clorato potassico (il quale interviene per l'ossigeno che cede) e poi trasformando il manganato potassico formatosi in permanganato. Si mescolano ad es. 20 gr di potassa caustica solida con 10 gr di clorato potassico e la

miscela, leggermente inumidita, si introduce in un crogiolo di ferro ove la si porta a fusione mediante un buon becco Bunsen. Quando la massa è entrata in fusione tranquilla si aggiungono poco a poco, rimescolando con un bastoncino di ferro, 20 gr di pirolusite macinata e poi si riscalda al rosso scuro sino a che il prodotto ha preso una colorazione verde scura uniforme per la formazione del manganato potassico:



Dopo raffreddamento si stacca la massa verde dal crogiolo e la si scioglie in circa 300 cm³ di acqua riscaldando alla ebollizione; quando essa è disciolta si filtra su lana di vetro o su amianto e nel liquido filtrato riportato alla ebollizione si fa passare una rapida corrente di anidride carbonica sino a che una goccia della soluzione deposta su un foglio di carta da filtro vi produce una macchia rossa che passa rapidamente al bruno senza che ai bordi appaia una tinta verde. Il manganato potassico è così trasformato in permanganato con liberazione di acido metamanganico:



Si filtra nuovamente su lana di vetro o su amianto e si concentra la soluzione limpida rosso violetta sino ad inizio di cristallizzazione; per raffreddamento il permanganato potassico si separa in prismetti rombici di color violetto nero con riflessi metallici. Le acque madri per ulteriore concentrazione lasciano depositare altri cristalli ma meno puri. Il prodotto si purifica con una nuova cristallizzazione dopo averli sciolti in acqua in modo da avere una soluzione segnante alla ebollizione 1,22 - 1,24.

II. Una variante del procedimento è la seguente: si impastano 10 gr di clorato di potassio e 20 gr di pirolusite macinata con 35 cm³ di soluzione di potassa caustica della densità 1,45; la pasta omogenea si fa essiccare in stufa, poi la si polverizza e la polvere si distribuisce in strato, sottile sopra una lastra di ferro, che si riscalda direttamente in modo da raggiungere i 750-800°, nel mentre si mantiene in movimento la massa con una spatola di ferro. Quando si è formato il manganato potassico verde si procede come indicato al n. I.

III. La trasformazione del manganato potassico in permanganato si raggiunge con miglior resa inviando nella soluzione calda del manganato una corrente di cloro:



Quando la trasformazione è ultimata (la si controlla nel modo indicato al n. I) si concentra e si fa cristallizzare; occorre però ripetere la cristallizzazione per avere dei cristalli privi di cloruro potassico.

350. Permanganato di sodio. - Si prepara in modo analogo al sale potassico impiegando soda caustica e clorato di sodio; è però difficilmente cristallizzabile per la sua elevata solubilità in acqua.

351. Permanganato di bario. - Utilizzato per la preparazione di altri permanganati per doppia sostituzione fra una sua soluzione e quella di un solfato, lo si ottiene decomponendo il permanganato di argento con cloruro di bario presi entrambi nelle proporzioni equivalenti:



Si trituranò ad es. in un mortaio 10 gr di permanganato di argento con circa 5,4 gr di cloruro di bario cristallizzato in presenza di 100 cm³ di acqua; si abbandona poi in riposo per qualche ora, poi si filtra su lana di vetro per separare il cloruro di argento e si evapora il filtrato a bagnomaria sino ad incipiente cristallizzazione. Per raffreddamento si ottengono cristalli a riflessi violacei quasi neri.

352. Permanganato di argento. - Il permanganato di argento AgMnO₄ si ottiene aggiungendo ad una soluzione calda di permanganato potassico una soluzione pure calda di nitrato di argento; i due composti vanno presi nelle proporzioni equimolecolari (158 p. di permanganato potassico e 169,8 di nitrato di argento). Abbandonando la soluzione al lento raffreddamento si ottengono cristalli regolari di color bruno con riflessi metallici, che si fanno essiccare a bassa temperatura e si conservano in recipienti chiusi.

353. Ferro metallico. - I. Si può effettuare in piccolo la riduzione dell'ossido ferrico per via alluminotermica preparando la così detta « termite » di H. Goldschmidt, costituita da una miscela intima di sesquiossido di ferro e di alluminio metallico, presi in proporzioni corrispondenti al teorico:



vale a dire 160 p. di sesquiossido di ferro e 54 di alluminio. Entrambe le sostanze reagenti debbono essere allo stato secco; l'alluminio deve trovarsi allo stato di limatura e non in quello di polvere impalpabile. L'operazione si fa avvenire in un crogiolo di magnesia oppure di terra refrattaria ma rivesti-

to internamente di magnesia calcinata, che precedentemente è stata applicata allo stato di pasta acquosa densa, lasciando poi essiccare lentamente. Poiché a causa del calore sviluppato nella reazione il crogiolo può rompersi lasciando effluire il contenuto incandescente è bene collocare il crogiolo in un altro oppure sopra un piatto di terracotta. Dopo aver introdotto una conveniente quantità di termite si fa nel centro della massa un piccolo incavo profondo circa 2 cm e lo si riempie della polvere di accensione costituita da una miscela fatta al momento dell'uso con 1 p. di polvere assai fina di alluminio (quella usata in pittura è adatta) e 10 p. di perossido di bario. Nel centro di questo piccolo cumulo si fa penetrare un pezzo di nastro di magnesio. Per iniziare la reazione si accende il magnesio che determina l'infiammazione della polvere di accensione; si produce una piccola esplosione e in breve tutta la massa si accende diventando incandescente. Se la capacità del crogiolo lo consente si fanno allora delle aggiunte di termite, introducendola mediante un cucchiaino a lungo manico con le necessarie precauzioni. Dopo raffreddamento si rompe il crogiolo e si separa il globulo di ferro dall'allumina fusa.

II. Ferro chimicamente puro si ottiene riducendo il sesquiossido di ferro puro con idrogeno. Si prende un tubo di porcellana o di vetro duro (tubo per combustioni) e vi si introduce l'ossido ferrico senza comprimerlo; dopo averlo collocato su un fornello a più fiamme lo si unisce all'apparecchio che fornisce l'idrogeno, il quale deve essere lavato per gorgogliamento in due soluzioni di permanganato potassico una acida, l'altra alcalina. Dopo aver fatto passare l'idrogeno nel tubo per 2-3 minuti onde scacciare l'aria racchiusa nel tubo, si riscalda al rosso scuro sino a riduzione terminata.

III. Il « ferro piroforico » che si accende spontaneamente a contatto dell'aria si ottiene riducendo il sesquiossido di ferro con idrogeno nel modo indicato al n. II, ma avendo la precauzione di mantenere la temperatura sotto i 440°. Quando dal tubo non esce più vapore acqueo e tutto il contenuto ha preso un color nero uniforme, si lascia raffreddare continuando a far passare l'idrogeno. Inclinando poi opportunamente il tubo si fa scendere in un piccolo tubo di vetro fusibile a punta affilata collegato al primo mediante un piccolo pezzo di tubo di gomma e lo si chiude con un colpo di fiamma. Il ferro piroforico così racchiuso in presenza di idrogeno si mantiene inalterato per lungo tempo. Rompendo con una pinza l'estremità fusa del piccolo tubo e rovesciando nell'aria la polvere, questa si ossida immediatamente arroventandosi.

354. Sesquiossido di ferro. - Il sesquiossido di ferro Fe_2O_3 si prepara calcinando l'idrossido ferrico oppure il carbonato di ferro od ancora alcuni sali di ferro fra cui il solfato ferroso. Si presenta allo stato di polvere con

colore diverso a seconda del grado di calcinazione; se la temperatura è stata tenuta bassa ha color rosso alquanto bruno, se la calcinazione è stata spinta prende un colore quasi nero. Se il riscaldamento è stato condotto a contatto dell'aria e prolungato eccessivamente può contenere dell'ossido ferroso-ferrico Fe_3O_4 nero, magnetico.

355. Idrossido ferrico. - I. Lo si prepara trattando la soluzione di un sale ferrico con un idrossido alcalino preferibilmente con ammoniaca perché l'eccesso di questa e il prodotto secondario si allontanano con facilità. Ad es. si prepara una soluzione di 100 gr di cloruro ferrico anidro in 500 cm^3 di acqua, si riscalda moderatamente e si aggiunge agitando un leggero eccesso di ammoniaca diluita:



Il precipitato gelatinoso rossastro di idrossido ferrico si lava a lungo per decantazione con acqua calda sino a che le acque di lavaggio non reagiscono più con il nitrato di argento (assenza del cloruro ammonico). Lo si conserva in acqua ed in luogo fresco, poiché asciugandosi all'aria si addensa e diventa meno solubile.

II. Si può anche precipitare l'idrossido ferrico con un carbonato o bicarbonato alcalino, purché la reazione si effettui alla ebollizione:



Alla temperatura ordinaria si formano dei carbonati basici, ma facendo bollire il liquido bruno che li contiene essi si trasformano completamente in idrossido.

III. Una idrosola di idrossido di ferro si ottiene nel modo seguente: a 100 gr di soluzione di cloruro ferrico della densità 1,25 (ottenuta sciogliendo 26 gr di cloruro ferrico anidro in acqua distillata sino ad avere 100 cm^3 si aggiungono a freddo agitando 35 gr di ammoniaca del peso specifico 0,923. La miscela torbida si introduce in un dializzatore come quello classico di Graham costituito da un largo e corto tubo di vetro svasato chiuso al fondo da un foglio teso di carta pergamena a fissato con spago (è bene spalmare il bordo con collodio per assicurare la chiusura ermetica) immerso in una bacinella contenente dell'acqua lentamente corrente o rinnovata con una certa frequenza (¹).

¹ Il Un dializzatore di rapido affetto si costruisce prendendo un imbuto di vetro un po grande ed innestandogli mediante un pezzo di lubo di gomma un tubetto di vetro piegato a S portante in alto un piccolo foro, che annulla l'effetto di sifone. Si colloca nell'interno

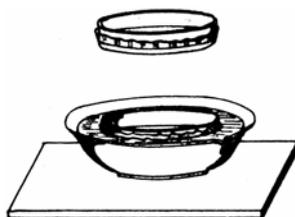


Fig. 8. - Dializzatore di Graham.

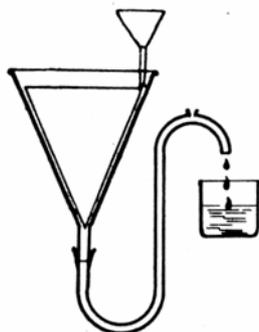


Fig. g. - Dializzatore continuo.

Si dializza sino a che una porzione dell'acqua esterna non precipita più con il nitrato di argento (assenza di cloruri), ciò che richiede alcuni giorni. L'idrosola così preparata contiene l'idrossido ferrico allo stato di micelle caricate di elettricità positiva.

IV. Una idrosola a micelle elettronegative si prepara invece mescolando 100 cm^3 di una soluzione al 0,15% di cloruro ferrico con 150 cm^3 di idrossido di sodio a 0,05%; per dialisi si ottiene una soluzione gialla, opalescente, la quale si presta anche bene per l'osservazione all'ultramicroscopio.

356. Ferrato potassico. - Il ferrato potassico K_2FeO_4 si prepara riscaldando in un crogiolino con un buon becco Bunsen una miscela intima di 10 gr di fina limatura di ferro e di 20 gr di nitrato potassico polverizzato; ben presto si produce una viva reazione che provoca l'incandescenza della massa e la sua fusione. Dopo il raffreddamento si riprende il residuo con poca acqua fredda, si filtra e si fa cristallizzare la soluzione rosso violetta; si ottengono dei piccoli cristalli di color rosso cupo.

357. Cloruro ferroso. - Allo stato di cristalli prismatici verdi chiari contenenti 4 molecole di acqua di cristallizzazione, il cloruro ferroso si ottiene

dell'imbuto un filtro a pieghe in buona carta pergamenata e tra l'imbuto ed il filtro si fa penetrare l'estremità di un piccolo imbuto. Introdotto nel filtro il liquido da dializzare, si fa scendere dal piccolo imbuto dell'acqua distillata regolandone l'afflusso in modo da mantenere costante il suo livello.

trattando 100 gr di limatura di ferro dolce (oppure tornitura, chiodi, ecc.) con 300 gr di acido cloridrico della densità 1,16. Quando cessa lo sviluppo dell'idrogeno, si separa per decantazione il liquido dal ferro in eccesso e lo si evapora in un pallone facendolo bollire vivamente, affinché il vapore acqueo impedisca l'accesso dell'aria; la concentrazione si spinge sino a raggiungere a caldo i 40-42° Bé. Si lascia allora raffreddare chiudendo il pallone con un tappo; il sale si separa in cristalli, che si raccolgono, si lavano in fretta con acqua bollita ma fredda, poi con un po' di alcol e si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro. Si conservano in recipienti chiusi perché deliquescenti e rapidamente ossidati.

358. Cloruro ferrico. – I. Il cloruro ferrico FeCl_3 è ottenuto allo stato anidro facendo passare una corrente di cloro gassoso secco su dei fili di ferro ben puliti posti in una storta di grès od in tubo di porcellana che si riscalda contemporaneamente al rosso; la reazione è accompagnata da sviluppo di calore che porta il ferro alla incandescenza. Il cloruro ferrico sublima condensandosi sulle parti fredde dell'apparecchio sotto la forma di lamelle grigio nerastre a splendore metallico.

II. Allo stato di sale idratato con varie molecole di acqua a seconda della temperatura e della concentrazione delle soluzioni lo si ottiene per azione del cloro sul cloruro ferroso. Si prepara dapprima una soluzione concentrata di questo composto (vedi n. precedente) poi la si colloca in un pallone immerso in un bagno di acqua e chiuso da un tappo di sughero biforato; in uno dei fori passa il tubo che conduce il cloro e che pesca nella soluzione del sale ferroso, nell'altro un tubo che permette l'uscita dell'eccesso di cloro e collegato ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica. La corrente di cloro deve essere piuttosto lenta e la si fa passare sino a trasformazione completa del sale ferroso; la soluzione presenta allora un color giallo rossastro e non fornisce più un precipitato azzurro quando una porzione viene addizionata di ferricianuro potassico. Si concentra in seguito sino a che per raffreddamento il cloruro ferrico si depone in massa cristallina giallo bruna, a struttura raggiata che contiene di solito 6 molecole di acqua di cristallizzazione.

III. Si può anche sciogliere 94 gr di idrossido ferrico lavato a fondo in circa 100 gr di acido cloridrico della densità 1,16 e poi evaporare la soluzione sino a secchezza.

359. Bromuro ferroso. - I. Il procedimento descritto al n. 92-II conduce ad una soluzione di bromuro ferroso contenente del bromuro ferrico; dalla soluzione concentrata (che si conserva male) si depongono dei cristalli idratati verdi, molto alterabili all'aria.

II. Il sale allo stato anidro si ottiene introducendo in un pallone riscaldato su bagno di sabbia 100 gr di fili di ferro puliti su cui si lasciano gocciolare 100 cm³ di bromo; quando la reazione è iniziata si modera il riscaldamento. Alla fine si fa passare una corrente di anidride carbonica secca per scacciare l'eccesso di bromo e si travasa il liquido ancora caldo in tubi di vetro che si chiudono subito alla lampada. Per raffreddamento si forma una sostanza cristallina, assai igroscopica e decomposta anche dalle tracce di acqua.

360. Ioduro ferroso. - Il processo di preparazione è stato indicato al n. 93-II. Quando è stata ottenuta la soluzione verde del ioduro ferroso la si concentra in presenza di pezzi di filo di ferro. Il sale idratato FeI₂.4H₂O è molto deliquescente; quello anidro, ottenuto evaporando la soluzione sino a secchezza, è pure di difficile conservazione.

361. - Solfuro ferroso. - I. Il solfuro ferroso o monosolfuro di ferro FeS si ottiene riscaldando al rosso una miscela di 3 p. di limatura di ferro e 2 p. di zolfo macinato; la reazione si propaga poco a poco a tutta la massa e l'eccesso di zolfo brucia. Quando tutto lo zolfo eccedente è bruciato si porta la massa al rosso per renderla fluida e la si cola su una lastra di ferro od in una lingottiera.

II. Allo stato idratato lo si ottiene come precipitato nero amorfo trattando una soluzione di 100 gr di solfato ferroso in un l. di acqua con una soluzione di circa 90 gr di solfuro sodico cristallizzato in 500 cm³ di acqua; il precipitato si lava con acqua saturata di idrogeno solforato ed essendo facilmente ossidabile all'aria lo si conserva in recipienti chiusi sotto uno strato di acqua bollita.

362. Solfato ferroso. - I. Il solfato ferroso cristallizzato FeSO₄.7 H₂O o vetriolo verde si ottiene facendo reagire della limatura o tornitura di ferro con acido solforico diluito, ad es. 100 gr di limatura di ferro con 100 cm³ di acido solforico a 66° Bé. diluiti con 500 cm³ di acqua. Quando la reazione:



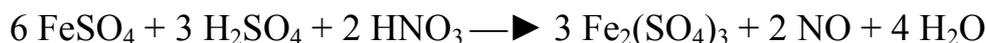
è terminata, vale a dire non si ha più effervescenza dovuta allo sviluppo dell'idrogeno si lascia in riposo, si decanta il liquido limpido in un pallone e si concentra a forte ebollizione sino alla densità 1,29 (33° Bé.) e si lascia raffreddare; il solfato ferroso si depone in cristalli verdi che si depurano con una nuova cristallizzazione. Alla fine si raccolgono e dopo averli lasciati gocciolare si lavano con un po' di alcol a 60°, si asciugano fra fogli di

carta da filtro e si conservano in un recipiente chiuso.

II. Solfato ferroso cristallizzato si recupera dal liquido residuo della preparazione dell'idrogeno solforato (vedi n. 18-I); la soluzione è fatta bollire per scacciare l'acido solfidrico, poi si filtra e si concentra sino a cristallizzazione.

363. Solfato ferroso-ammonico. - Ha la formula $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e si chiama comunemente sale di Mohr. Per ottenerlo si sciolgono ad es. 35 gr di solfato ferroso cristallizzato in 60 cm^3 di acqua calda addizionata di 2-3 gocce di acido solforico concentrato; a parte si sciolgono 24 gr di solfato ammonico in 30 cm^3 di acqua anch'essa calda. Si mescolano le due soluzioni e si lascia raffreddare la miscela: il solfato doppio ferroso-ammonico si depone in piccoli cristalli verdastri, che si raccolgono, si lavano prima con un po' di acqua fredda, poi con alcol e si fanno asciugare fra fogli di carta da filtro.

364. Solfato ferrico. - Lo si ottiene ossidando il solfato ferroso con acido nitrico in presenza di acido solforico:



Si sciolgono a caldo in una capsula ad es. 100 gr di solfato ferroso cristallizzato in 180 cm^3 di acqua preventivamente addizionata di 12 cm^3 di acido solforico concentrato; alla soluzione si aggiungono poco a poco 15 cm^3 di acido nitrico concentrato, si riscalda alla ebollizione sino a che il liquido diventato dapprima nero ha preso una colorazione gialla ed è diventato limpido. A questo punto si preleva un cm^3 del liquido e lo si saggia con ferricianuro potassico; se si produce una colorazione od un precipitato blu è segno che esiste ancora del solfato ferroso ed in tal caso si aggiunge un po' di acido nitrico e si continua a far bollire per qualche tempo. Quando tutto il sale ferroso si è ossidato si evapora a fuoco diretto o su bagno di sabbia sino a consistenza sciropposa, poi si tira a secco su bagnomaria. Si ottiene così una massa polverosa bianca giallastra, deliquescente, che si conserva in recipiente chiuso.

365. Allume ferrico. - L'allume ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ o solfato doppio ferrico-ammonico si ottiene facendo cristallizzare una soluzione satura dei due solfati. Per es. il solfato ferrico proveniente dalla ossidazione di 100 gr di solfato ferroso (vedi n. precedente) si scioglie in circa 15 cm^3 di acqua, si aggiungono 52 gr di solfato ammonico sciolti in circa 100 cm^3 di acqua, si fa bollire per qualche minuto aggiungendo alcune goc-

ce di acido solforico concentrato se il liquido non è limpido, poi si lascia raffreddare lentamente. L'allume ferrico si separa in cristalli ottaedrici anche voluminosi, di color violetto debole, che si raccolgono, si lavano con poca acqua e si fanno asciugare all'aria.

366. Sale di Roussin. - Il principale sale complesso di Roussin (nitroso-solfuri) è il sale nero considerato come solfuro eptanitrosoferropotassico $\text{KFe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si prepara aggiungendo poco a poco una soluzione di 175 gr di solfato ferroso cristallizzato in 1 l. di acqua ad una soluzione di 105 gr di nitrito potassico e 75 gr di solfuro di sodio in un altro l. di acqua; si ottiene un precipitato nero che si scioglie riscaldando alla ebollizione. Il liquido filtrato a caldo abbandona per raffreddamento dei cristalli neri, i quali fatti bollire con una soluzione diluita di idrossido di potassio danno origine al solfuro dinitrotrosoferropotassico $\text{KFe}(\text{NO})_3\text{S}$ o sale rosso di Roussin.

367. Arseniato ferroso. - Lo si ottiene mescolando a freddo una soluzione di 50 gr di arseniato sodico in 500 cm^3 di acqua con una di 10 gr di solfato ferroso cristallizzato in 100 cm^3 di acqua; l'arseniato ferroso precipita allo stato di polvere amorfa della formula $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ che al momento della sua preparazione ha color verde grigiastro. La si raccoglie, si lava rapidamente con acqua bollita, si essicca in stufa a 40° e si conserva in flacone chiuso.

368. Carbonato ferroso. - Il carbonato ferroso FeCO_3 si ottiene aggiungendo a freddo una soluzione di carbonato sodico ad una soluzione di cloruro o di solfato ferroso; si raccoglie rapidamente il precipitato bianco fioccoso, lo si lava pure rapidamente con acqua bollita e lo si secca a bassa temperatura. Si altera con grande facilità all'aria passando prima allo stato di carbonato basico verde sporco poi di idrossido ferrico giallo bruno.

369. Blu di Prussia. - I. Si considera come ferrocianuro ferrico $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$ ma in realtà ha una composizione più complessa. Si può ottenerlo precipitando la soluzione di un sale ferrico con ferrocianuro potassico; ad es. si sciolgono 100 gr di allume ferrico in circa 500 cm^3 di acqua ed alla soluzione si aggiunge agitando quella preparata con 65 gr di ferrocianuro potassico e 250 cm^3 di acqua; l'abbondante precipitato azzurro formatosi si raccoglie, si lava con acqua e si lascia asciugare all'aria.

II. Si parte anche dal solfato ferroso. Si sciolgono a caldo ad es. 50 gr di ferrocianuro potassico in 500 cm^3 di acqua e a parte 45 gr di solfato ferroso cristallizzato in 400 cm^3 di acqua addizionata di qualche goccia di acido

solforico concentrato. Si versa la prima soluzione nella seconda per cui si forma un precipitato bianco azzurrognolo contenente del ferrocianuro ferroso:



il quale è raccolto, poscia spappolato in acqua addizionata di 30 gr di acido cloridrico. Si introducono successivamente a piccole frazioni 10-12 gr di clorato potassico sciolti in 250 cm³ di acqua. Il ferrocianuro ferroso viene ossidato nel sale ferrico. Quando la trasformazione è ultimata e il precipitato ha preso una colorazione blu intensa, lo si lava per decantazione con acqua, poi lo si raccoglie su un filtro e lo si secca ad una temperatura non superiore ai 60-70°; per ultimo lo si macina.

III. Una idrosola di blu di Prussia si ottiene aggiungendo a 100 cm³ di soluzione di ferrocianuro potassico a 0,1% una soluzione fredda e diluita contenente gr 0,05 di cloruro ferrico, che si introduce goccia a goccia agitando.

370. Tiocianato ferrico. - Si ottiene in cristalli cubici della formula $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e di color rosso cupo facendo reagire il cloruro ferrico con tiocianato potassico (vedi n. 108) entrambi in soluzione alcolica; si fa poi evaporare l'alcol o meglio se ne distilla una parte sino a che si osserva la formazione di una pellicola solida superficiale. Si lascia allora raffreddare.

371. Nichel metallico. - I. Interessa la preparazione del «nichel ridotto» che si ottiene per riduzione dell'ossido di nichel con idrogeno. La reazione si effettua in un tubo di porcellana o di vetro duro (tubo per combustioni) collocato sopra un fornello a gas o meglio in un forno elettrico, il quale permette di regolare la temperatura con maggior esattezza. Si riempie il tubo di ossido di nichel, poi si applica ad una estremità il tubo adduttore dell'idrogeno. Si comincia a far passare questo per scacciare l'aria racchiusa nel tubo, poi si riscalda portando poco a poco la temperatura al grado voluto a seconda degli usi a cui il nichel ridotto è destinato. Se deve servire da catalizzatore di sintesi organiche si mantiene la temperatura di solito fra 200 e 300°, in qualche caso anche a poco più di 100°; inoltre si deve aver cura di impiegare idrogeno ben purificato. Quando dall'estremità libera del tubo non esce più vapor acqueo si continua a far passare ancora l'idrogeno per qualche minuto, poi si toglie il riscaldamento e si lascia raffreddare interrompendo il passaggio dell'idrogeno solo quando il nichel è alla temperatura ordinaria. Il nichel ridotto a bassa temperatura è piroforico e va quindi raccolto e tenuto fuori del contatto dell'aria (vedi n. 363-III).

II. Si prepara della farina fossile impregnata di nichel ridotto prendendo della farina fossile purificata, saturandola con una soluzione concentrata di solfato di nichel, poi trattandola con un idrossido alcalino onde determinare la formazione dell'idrossido nicheloso; dopo essiccamento si calcina, si lava con acqua calda per allontanare i sali solubili, si essicca ed infine si riduce l'ossido di nichel procedendo come è detto al n. I. Il prodotto risultante si impiega egualmente come catalizzatore.

III. Un tipo particolare di nichel ridotto utilizzato come catalizzatore di riduzione è quello ottenuto da Raney attaccando con soda caustica una lega di alluminio e nichel: l'alluminio viene disciolto allo stato di alluminato sodico e il nichel rimane allo stato di polvere fina, che deve essere lavata con acqua bollente e con alcol.

372. Ossido di nichel. - L'ossido nicheloso NiO, che è il comune ossido di nichel, si ottiene calcinando l'idrossido od il carbonato di nichel; da quest'ultimo, come pure dal nitrato, se la calcinazione non è effettuata a temperatura elevata si ottiene una polvere verde grigiastra per la presenza di ossido nichelico Ni₂O₃, di color nero. L'ossido nicheloso è invece di color verde.

373. Idrossido nicheloso. - Si ottiene l'idrossido nicheloso Ni(OH)₂ come precipitato di color verde poco aggiungendo alla soluzione di un sale di nichel un leggero eccesso di idrossido di sodio; lo si raccoglie e lo si lava con acqua calda sino a che le acque di lavaggio risultano neutre al tornasole, poi lo si fa asciugare all'aria.

374. Idrossido nichelico. - Se al precipitato di idrossido nicheloso ottenuto come è detto al II precedente si aggiunge una quantità sufficiente di acqua di bromo (vedi n. 11) o di ipoclorito di sodio e si riscalda, l'idrossido nicheloso viene trasformato in idrossido nichelico Ni(OH)₃:



il quale ha color nero. Prende origine anche quando si fa l'elettrolisi di un sale di nichel in ambiente fortemente alcalino; si deposita allora sull'anodo.

375. Cloruro di nichel. - I. Lo si ottiene allo stato cristallizzato NiCl₂.6H₂O in prismi monoclini verdi trattando il nichel con acqua regia. Si trattano ad es. 50 gr di limatura di nichel con 200 cm³ di acido cloridrico concentrato e 100 cm³ di acido nitrico pur esso concentrato; si lascia reagire a freddo finché non si osserva più sviluppo gassoso poi si riscalda grada-

tamente sino alla ebollizione. Successivamente si concentra, dapprima a fuoco diretto poi su bagnomaria, spingendo la concentrazione sino a residuo secco, il quale si riprende con poca acqua bollente in modo da avere una soluzione satura a caldo, dalla quale il cloruro di nichel cristallizza per raffreddamento. I cristalli sono deliquescenti.

II. Se il cloruro di nichel idratato è riscaldato a temperatura superiore ai 100° perde l'acqua di cristallizzazione e diventa anidro; ha allora un color giallo bruno.

376. Solfuro di nichel. - I. Il solfuro di nichel allo stato idrato si ottiene aggiungendo goccia a goccia del solfuro di ammonio ad una soluzione di cloruro o di solfato di nichel resa leggermente ammoniacale; il solfuro ammonico deve essere preparato di recente (vedi n. 156) affinché sia privo di polisolfuro, altrimenti una parte del solfuro di nichel rimane in soluzione colloidale. Il precipitato nero amorfo viene raccolto su un filtro, lavato con acqua contenente disciolto un po' di idrogeno solforato (acqua solfidrica) e successivamente fatto asciugare rapidamente onde evitare la sua ossidazione.

II. Aggiungendo del polisolfuro di ammonio in leggero eccesso ad una soluzione molto diluita di un sale di nichel risulta una idrosola di solfuro di nichel colorata in bruno nero, la quale si conserva a lungo se viene addizionata di glicerina.

377. Solfato di nichel. - I. L'acido solforico attacca lentamente il nichel anche a caldo, per cui si preferisce far agire sul metallo una miscela di acido solforico e di acido nitrico. Si pongono ad es. in una capsula 100 gr di nichel metallico (limatura, pezzi di lastra, monete di nichel puro), si aggiungono circa 150 gr di acido solforico concentrato, 120 gr di acido nitrico pure concentrato e un l. di acqua; si riscalda dapprima a piccola fiamma affinché la reazione avvenga lentamente. Quando tutto il metallo è disciolto si fa bollire per eliminare l'acido nitrico e saturare la soluzione in modo che raffreddando il solfato di nichel si separi in cristalli. Questi hanno color verde smeraldo e corrispondono alla formula $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; sfioriscono alquanto all'aria. Si purificano poi con una seconda cristallizzazione.

II. Dalle leghe con il ferro si ricupera il solfato di nichel procedendo come segue: si attacca la lega ridotta in limatura od in piccoli pezzi con acido cloridrico della densità 1,12 riscaldando leggermente; compiuto l'attacco si aggiunge un po' di acido nitrico concentrato per ossidare il cloruro ferroso, si fa bollire per alcuni minuti poi si aggiunge un leggero eccesso di acido solforico concentrato e si evapora a secchezza. Il residuo viene riscaldato su bagno di sabbia per eliminare l'eccesso di acidi e spotare l'aci-

do cloridrico. Quando cessa lo sviluppo dei fumi di questo acido si scioglie il residuo in acqua bollente e nella soluzione mantenuta in piena ebollizione si introduce un leggero eccesso di ammoniaca, per cui il ferro precipita allo stato di idrossido mentre il nichel rimane in soluzione allo stato di solfato di nichelesammina $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$ colorato in azzurro. Dopo filtrazione si torna ad evaporare il liquido a secchezza, si riscalda il residuo per eliminare l'ammoniaca; si lascia poi raffreddare, si riprende il residuo con poca acqua calda e si fa cristallizzare.

378. Solfato doppio di nichel e ammonio. - Corrisponde alla formula $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ma viene anche considerato come un sale complesso. Per ottenerlo si sciolgono ad es. 54 gr di solfato di nichel cristallizzato in 60 cm^3 di acqua calda ed a parte 25 gr di solfato di ammonio in 35 cm^3 di acqua anch'essa calda; si mescolano le due soluzioni. Per raffreddamento lento si depone il sale doppio in cristalli verdi azzurrognoli che si raccolgono, si lavano con poco alcol e si fanno asciugare all'aria.

379 Carbonato di nichel. - I. Aggiungendo alla soluzione di un sale di nichel una soluzione di carbonato sodico si separano dei carbonati basici di nichel aventi una composizione variabile a seconda della concentrazione delle soluzioni e della loro temperatura; il precipitato di color verde chiaro viene raccolto, lavato con acqua sino a reazione neutra, asciugato all'aria e polverizzato.

II. Per avere il vero carbonato NiCO_3 si deve precipitare a caldo la soluzione del sale di nichel con quella di bicarbonato sodico; ma è un sale poco stabile.

380. Nicheltetracarbonile. - I. Questo composto $\text{Ni}(\text{CO})_4$ si ottiene facendo reagire ossido di carbonio con nichel ridotto a una temperatura di circa 100° . Si comincia a preparare il nichel ridotto procedendo come è stato indicato al n. 371-I, ma effettuando la riduzione in un tubo di vetro duro piegato ad U e tenuto quasi completamente immerso in un bagno di sabbia che si riscalda a $200\text{-}250^\circ$. Quando tutto l'ossido di nichel è stato ridotto, senza interrompere il passaggio dell'idrogeno, si sostituisce il bagno di sabbia con un bagnomaria riscaldato a $80\text{-}100^\circ$ e si collega il tubo contenente il nichel ad un secondo tubo ad U immerso in una miscela di ghiaccio e sale. È bene chiudere l'estremità libera di questo secondo tubo con un tappo attraversato da un tubetto di vetro lungo 20-23 cm a punta affilata. Non appena tutto è pronto si sostituisce rapidamente la corrente di idrogeno con quella di ossido di carbonio (vedi n. 73) che sarà stato disidratato per passaggio su cloruro di calcio fuso e si accende l'eccesso di ossido di carbonio

all'estremità affilata del tubetto. In breve si forma del nicheltetracarbonile che si condensa nel tubo raffreddato come liquido incolore, bollente a 43°. Nella preparazione si abbia cura di evitare la presenza di aria nell'apparecchio poiché l'ossigeno ossida rapidamente il nicheltetracarbonile e si possono avere esplosioni.

II. Sostituendo il secondo tubo ad U con una bottiglia di lavaggio contenente dell'alcol o dell'acetone o del benzene, il nicheltetracarbonile si scioglie in questi solventi e si ha una soluzione di maneggio più comoda. Quando essa è satura il composto del nichel non più assorbito brucia assieme all'ossido di carbonio all'estremità del tubetto affilato e la piccola fiamma azzurrognola dell'ossido di carbonio diventa brillante.

381. Nichelcianuro potassico. - Questo sale complesso K_2NiCy_4 viene considerato anche come un cianuro doppio di nichel e potassio. Si prepara aggiungendo ad una soluzione di 100 gr di solfato di nichel cristallizzato in 300 cm³ circa di acqua un leggero eccesso di cianuro potassico, circa 95 gr, sciolto in presso a poco 200 cm³ di acqua; subito precipita il cianuro di nichel $NiCy_2$ di color verde pomo, il quale poi si scioglie continuando a versare, sotto agitazione, la soluzione del cianuro alcalino. Per evaporazione sino a cristallizzazione incipiente si ottiene il sale complesso in cristalli giallastri.

382. Cobalto metallico. - Lo si ottiene per riduzione del suo ossido in una corrente di idrogeno procedendo come è indicato per il nichel (vedi n. 371); quello risultante dalla riduzione a bassa temperatura è una polvere grigio nera piroforica che si accende spontaneamente all'aria.

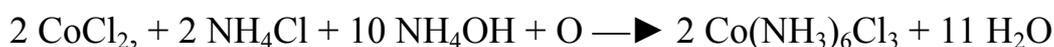
383. Ossido Cobaltoso. - L'ossido cobaltoso CoO od ossidulo di cobalto si ottiene allo stato di polvere grigio verdognola insolubile in acqua riscaldando in un crogiolo chiuso l'idrossido cobaltoso $Co(OH)_2$ che proviene dalla precipitazione effettuata alla ebollizione di una soluzione di un sale cobaltoso mediante idrossido di sodio.

384. Ossido Cobaltico. - Il sesquiossido di cobalto Co_2O_3 od ossido nero di cobalto si ottiene calcinando all'aria ad una temperatura moderata il nitrato di cobalto; se la temperatura è troppo elevata si forma dell'ossido cobaltoso-cobaltico Co_3O_4 come polvere grigia con riflessi metallici.

385. Cloruro di cobalto. - Lo si ottiene in cristalli prismatici rossi $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ sciogliendo il metallo o l'ossido od il carbonato di cobalto nell'acido cloridrico diluito, procedendo come più volte è stato descritto per i

cloruri metallici. La soluzione di color rosso cremisi si concentra sino a pellicola superficiale, poi si lascia raffreddare affinché il cloruro di cobalto cristallizzi. Per riscaldamento prolungato a 35-40° il sale idratato diventa anidro ed è allora colorato in blu; va conservato al riparo dalla umidità.

386. Cloruro luteocobaltico. - Tra i vari complessi cobaltiamminici il sale esamminico $\text{Co}(\text{CN}_3)_6\text{Cl}_3$, chiamato comunemente cloruro luteocobaltico, è uno dei più importanti. Lo si ottiene riscaldando a bagnomaria in un pallone munito di refrigerante a ricadere una soluzione di cloruro di cobalto al 10% addizionata di 2/3 del suo volume di cloruro ammonico e di un egual volume di ammoniaca concentrata alla quale si aggiunge del biossido di piombo in eccesso, che agisce da ossidante:



Quando il liquido ha preso una tinta aranciata si filtra e si addiziona il filtrato ancora caldo di acido cloridrico concentrato sino a debole reazione acida. Precipita una miscela di cloruro di cobaltiesammina e di cloruro di acquocobaltipentammina (cloruro roseo-cobaltico). Portando il tutto alla ebollizione quest'ultimo si trasforma in cloruro di cobalticloropentammina (cloruro purpureocobaltico) poco solubile e quindi separabile dal sale esamminico per cristallizzazione frazionata. Il cloruro luteocobaltico si presenta in cristalli aranciati; la sua soluzione è adoperata come reattivo per differenziare i pirofosfati dagli orto e dai metafosfati.

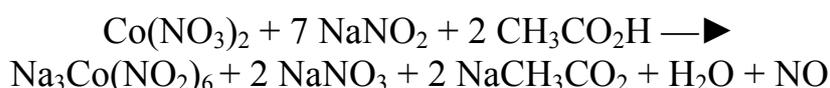
387. Solfato di cobalto. - I. Il solfato cobaltoso $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ si ottiene in prismi monoclini di color rosso granato solubilissimi in acqua attaccando il cobalto metallico con acido solforico, preferibilmente in presenza di acido nitrico, procedendo come è stato detto per il solfato di nichel (vedi n. 377-I).

II. Lo si può ottenere più facilmente sciogliendo l'ossido od il carbonato di cobalto nella quantità occorrente di acido solforico e poi concentrando la soluzione sino a che il sale cristallizza per raffreddamento.

388. Nitrato di cobalto. - Si attacca il metallo con acido nitrico. A tale scopo ad es. a 50 gr di cobalto in lastra, tagliato in piccoli pezzi, si aggiungono 300 cm³ di acido nitrico della densità 1,14 e si riscalda dolcemente sino a soluzione completa del metallo; la soluzione rossa risultante si concentra sino a formazione di pellicola superficiale e si lascia raffreddare. Si raccolgono i cristallini rossi di nitrato di cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, si lavano

con pochissima acqua e dopo gocciolamento si conservano in recipienti chiusi essendo deliquescenti.

389. Cobaltinitrito sodico. - Adoperato nella ricerca qualitativa e nel dosaggio del potassio, del cesio e del rubidio il cobaltinitrito sodico $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ si ottiene sciogliendo 150 gr di nitrito sodico in altrettanta quantità di acqua e aggiungendo 50 gr di nitrato di cobalto cristallizzato; quando questo sale si è sciolto si introducono 25 cm^3 di acido acetico glaciale. Si produce un forte sviluppo di ossido di azoto e la colorazione del liquido passa dal rosso al giallastro:



Poiché il nitrito di sodio del commercio può contenere delle piccole quantità di nitrito potassico si lascia in riposo per tutta la notte in un luogo fresco, si separa per filtrazione il precipitato giallo cristallino di cobaltinitrito potassico eventualmente formatosi e alla soluzione limpida si aggiungono 150 cm^3 di alcol. Dopo qualche ora di riposo si raccoglie il cobaltinitrito sodico che si è separato, lo si lava due o tre volte con una piccola quantità di alcol e lo si asciuga fra fogli di carta assorbente.

390. Fosfato di cobalto. - Il fosfato di cobalto $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ si ottiene come precipitato di color rosso chiaro trattando una soluzione di nitrato di cobalto con fosfato sodico. Si sciolgono ad es. 10 gr di nitrato di cobalto cristallizzato in 100 cm^3 di acqua e nella soluzione si versa quella preparata sciogliendo 15 gr di fosfato bisodico in 100 cm^3 di acqua addizionata di alcuni cm^3 di soda caustica. Il precipitato si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria.

391. Blu di Thénard. - Si ottiene questo colore minerale calcinando al rosso in un crogiolo una miscela di allumina (vedi n. 268) e di fosfato di cobalto presi in proporzioni diverse a seconda della intensità della tinta che si vuole ottenere; quando la massa è uniformemente colorata in azzurro, la si toglie dal crogiolo, la si polverizza e dopo lavaggio con acqua si fa essiccare all'aria od in stufa.

392. Verde di Rinman. Si considera come zincato di cobalto CoZnO_2 e si prepara impastando omogeneamente 15-20 p. di ossido di zinco con 2 p. di una soluzione concentrata di nitrato di cobalto, la pasta è essiccata e poi calcinata al rosso ciliegia in un crogiolo. La massa di color verde alquanto

giallastro si riduce in polvere impalpabile che dopo lavaggio con acqua viene asciugata.

393. Acido cobalticianidrico. - Si ottiene questo acido complesso H_3CoCy_6 decomponendo il cobalticianuro di potassio con acido nitrico; si evapora a secco e si riprende il residuo con alcol. Dopo filtrazione si allontana l'alcol per distillazione o per evaporazione ed il nuovo residuo si scioglie in poca acqua calda; per raffreddamento l'acido cobalticianidrico si deponde in aghi incolori deliquescenti.

394. Cobalticianuro di potassio. - Si ottiene il cobalticianuro di potassio K_3CoCy_6 aggiungendo alla soluzione di un sale di cobalto del cianuro potassico in quantità sufficiente per sciogliere il precipitato rosso-bruno di cianuro cobaltoso generatosi a spese delle prime porzioni del cianuro alcalino; la soluzione bruna risultante contiene il cobaltocianuro di potassio:



Si riscalda successivamente la soluzione in una capsula sino a che essa diventa gialla chiara e reagisce fortemente alcalina; essa contiene allora il cobalticianuro di potassio formatosi dal sale cobaltoso per ossidazione provocata dall'ossigeno atmosferico:



Dalla soluzione gialla il cobalticianuro di potassio si deponde in prismi incolori monoclini, isomorfi con il ferricianuro potassico.

395. Platino. - I. - Si ricupera il platino dai residui della ricerca e del dosaggio del potassio con l'acido cloroplatinico, i quali contengono del cloroplatinato di potassio mescolato con alcol, evaporandoli sino a secchezza, riprendendo il residuo con acqua, versando la soluzione in una liscivia di soda caustica del peso specifico 1,2 alla quale è stata aggiunta della glicerina; riscaldando il platino si separa allo stato di polvere nera che si raccoglie, si lava prima con acqua, poi con acido cloridrico diluito, nuovamente con acqua ed infine si calcina per distruggere le tracce di sostanze organiche trattenute.

B. La riduzione dei precipitati di cloroplatinato potassico si raggiunge più comodamente addizionandoli di acqua e di acido formico all' 85%; riscaldando dolcemente il platino si separa allo stato di polvere nera che si raccoglie e si lava come è detto sopra.

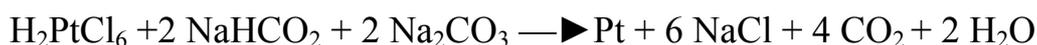
II. Il « nero di platino » dotato di attività catalitica pronunciata viene ottenuto riducendo l'acido cloroplatinico con la miscela di glicerina e potassa caustica, con formalina, con formiato sodico od acido formico. Ad es.:

A. Si riscaldano 15 cm³ di glicerina a 25-26° Bé. con 10 cm³ di potassa caustica della densità 1,08 ed alla miscela bollente si aggiungono goccia a goccia da 3 a 5 cm³ di una soluzione di acido cloroplatinico al 50%, continuando a far bollire per alcuni minuti. La polvere nera separatasi è raccolta, lavata con acqua calda, poi con acido cloridrico diluito, nuovamente con acqua sino a neutralizzazione ed infine asciugata all'aria od in stufa.

B. Si sciolgono 5 gr di acido cloroplatinico in 5-6 cm³ di acqua, si aggiungono 5 cm³ di formalina al 45% e successivamente 5 gr di potassa caustica sciolta nella minor quantità possibile di acqua; la miscela si lascia in riposo in un locale fresco, poi si raccoglie il nero di platino e lo si lava come è detto in II - A.

III. La « spugna di platino », massa porosa grigiastra, si prepara calcinando il cloroplatinato di ammonio (vedi n. 899) alla temperatura del rosso; è tanto più densa quanto più alta è la temperatura alla quale è stata portata.

IV. L' « amianto platinato » adoperato come massa catalizzante si prepara prendendo una soluzione di acido cloroplatinico contenente il peso di platino che si vuole fissare sul supporto (generalmente il 2% di platino corrispondente al 6% di acido cloroplatinico cristallizzato); la soluzione si neutralizza con carbonato sodico e si addiziona di formiato sodico (quantità doppia del peso di platino) sciolto in poca acqua. Nella miscela si immerge l'amianto cardato, poi si fa bollire il tutto sino a separazione completa del platino:



Si lava poi l'amianto platinato prima in acido cloridrico diluito, poi in acqua e si fa asciugare.

V. Si ottiene una idrosola di platino, oltre che con il metodo Bredig di dispersione elettrica (vedi n. 262- III A) riducendo l'acido cloroplatinico con idrossido di idrazina. Si neutralizza con soda caustica una soluzione a 1% di acido cloroplatinico, si aggiunge egual volume di soluzione di gomma arabica (colloide protettore) e successivamente un leggero eccesso di idrossido di idrazina; si ottiene un liquido bruno che sottoposto alla dialisi fornisce una idrosola di buona stabilità.

396. Cloroplatinico potassico. - Questo composto della formula K₂PtCl₄ si ottiene facendo bollire una soluzione di cloroplatinato di potassio con ossalato potassico; dalla soluzione si depongono dei cristalli pri-

smatici di color rosso rubino che si purificano lavandoli con un po' di alcol e rifacendoli cristallizzare dall'acqua.

397. Acido cloroplatinico. - Chiamato comunemente cloruro di platino, l'acido cloroplatinico H_2PtCl_6 si ottiene sciogliendo il platino in aequaregia. Si introduce in un pallone di vetro dell'acido cloridrico concentrato ed un po' di acido nitrico pure concentrato, si aggiungono i ritagli di platino, si riscalda leggermente e di tanto in tanto si fanno nuove addizioni di acido nitrico sino a che tutto il metallo è disciolto; si decanta il liquido in una capsula di porcellana e lo si fa bollire aggiungendo a più riprese dell'acido cloridrico e dell'acqua per decomporre la combinazione nitrosa sino a che non si sviluppano più vapori di biossido di azoto. La soluzione colorata in bruno contiene dell'acido cloroplatinico e delle quantità variabili di acido cloroplatinoso; vi si fa passare una lenta corrente di cloro sino a che il colore diventa più chiaro ed in seguito si evapora su bagnomaria sino a consistenza sciropposa. Per raffreddamento il liquido si rapprende in una massa cristallina gialla di acido cloroplatinico esaidrato che va tenuta in recipiente chiuso essendo deliquescente.

398. Cloroplatinato di potassio. - Questo composto K_2PtCl_6 si prepara aggiungendo cloruro o solfato potassico ad una soluzione di acido cloroplatinico; la sua deposizione è resa più completa aggiungendo alcol. Se la precipitazione avviene lentamente si ottengono dei minutissimi ottaedri gialli.

399. Cloroplatinato di ammonio. - Precipita allo stato di polvere cristallina gialla aggiungendo una soluzione di cloruro o di solfato ammonico ad una di acido cloroplatinico; anche per questo sale come per il precedente la precipitazione avviene con resa quantitativa se si aggiunge dell'alcol e se si evita un eccesso del sale ammonico quando questo è rappresentato dal cloruro.

400. Platinonitrato di potassio. - Viene ottenuto facendo sciogliere ad es. 2 gr di cloroplatinato potassico in 10 cm^3 di acqua, aggiungendo alla soluzione 3 gr di nitrato potassico e riscaldando sino a che il liquido ha preso una colorazione gialla pallida; evaporando in seguito su bagnomaria per raffreddamento il platinonitrato di potassio $K_2Pt(NO_3)_4$ si depone in cristalli incolori biidrati.

INDICE ALFABETICO
I numeri si riferiscono alle preparazioni

Acetoarsenito di Rame	244
Acido Antimonico	65
“ Arsenico	56
“ Borico	69
“ Bromidrico	12
“ Cianidrico	78
“ Clorico	9
“ Cloridrico	6
“ Cloroaurico	264
“ Cloroplatinico	397
“ Cobaltocianidrico	393
“ Fluoborico	70
“ Fluoridrico	4
“ Fluosilicico	83
“ Fluosolfonico	23
“ Fosfomolibdico	339
“ Fosforico	49
“ Fosforoso	47
“ Iodidrico	14
“ Ipocloroso	7
“ Ipofosforoso	46
“ Metafosforico	50
“ Metastannico	294
“ Nitrico	39
“ Perclorico	10
“ Pirofosforico	51
“ Solfamico	25
“ Solfidrico	18
“ Solforoso	20
“ Tellurico	28
Acidi tionici	26
Acqua Ossigenata	3
“ di barite	188
“ Calce	164
“ Cloro	5
“ Bromo	11
Albero di Saturno	300
Allume Ammonico	278
“ di Cromo	322
“ di Ferro	366
“ di Potassio	277
Allumina	268
Alluminio	267
Ammoniaca	30
Ammonio Amalgama	151
Anidride Borica	68
“ Carbonica	74
“ Cromica	323
“ Fosforica	48
“ Iodica	15
“ Molibdica	336
“ Nitrosa	37
“ Piombica	303

Anidride Silicica	84
“ Solforica	21
“ Solforosa	20
Antimonio	57
Argento	226
Argentocianuro di Potassio	232
Arsenicato di Argento	231
“ Calcio	182
“ Piombo	367
“ Sodio	141
Arsenito di Rame	243
“ Sodio	140
Arsina	52
Auricianuro di Potassio	266
Azoto	29
Azoturo di Magnesio	206
Barite caustica	188
Biacca	314
Bianco perla	287
“ di zinco	212
Bicarbonato di Potassio	104
“ Sodio	147
Bicromato di Ammonio	333
“ Potassio	331
“ Sodio	332
Biossido di Azoto	38
“ Cloro	8
“ Manganese	343
“ Piombo	303
“ Titanio	85
Bismuto	285
Bisolfato di Potassio	98
Bisolfito di Calcio	172
“ Sodio	123
Blu di Prussia	369
“ Thenard	391
Borace	143
Borato di Piombo	312
Boro	66
Bromo	11
Bromuro di ammonio	154
“ ferro (oso)	359
“ potassio	92
“ Sodio	119
Cadmio amalgama	222
Calce sodata	165
Calce Spenta	164
Calomelano	251
Carbonato di Ammonio	161
“ Bario	200
“ Calcio	183
“ Ferro	368
“ Magnesio	209
“ Manganese	347
“ Nichel	379
“ Piombo basico	314
“ Potassio	103
“ Rame	245

Carbonato Sodio	145
“ Sodico-potassico	146
Carbone Animale	71
“ Attivato	72
“ di zucchero	72
Carboni vegetali	72
Cemento di rame	233
Cianato potassico	107
Cianogeno	77
Cianuro di Argento	232
“ Mercurio	259
“ Oro	266
“ Potassio	106
“ Rame	246
“ Zinco	221
Clorammina	33
Clorato di Alluminio	274
“ Bario	190
“ Calcio	170
“ Potassio	90
“ Sodio	118
Cloridrina solforica	22
Clorito di sodio	117
Cloro	5
Cloroalluminato sodico	273
Cloroaurato di sodio	265
Clorocromato Potassico	334
Cloroplatinato di Ammonio	398
“ Potassio	399
Cloroplatinato di Potassio	396
Clorostannato Potassico	298
Cloruro di Alluminio	272
“ Ammonio	153
“ Antimonio(tri)	58
“ Antimonio(penta)	60
“ Argento	227
“ Arsenico(tri)	53
“ Bario	189
“ Bismutite	287
“ Bismuto	286
“ Calce	168
“ Calcio	167
“ Carbonile	75
“ Cobalto	385
“ Cromile	324
“ Cromo(oso)	319
“ Cromo(ico)	320
“ Ferro(oso)	357
“ Ferro(ico)	358
“ Fosforo(tri)	41
“ Fosforo(penta)	42
“ Iodio(tri)	16
“ Magnesio	204
“ Manganese	344
“ Mercurio(oso)	251
“ Mercurio(ico)	252
“ Nichel	375
“ Nitrosile	36

Cloruro di Oro	263
“ Piombo(oso)	306
“ Piombo(ico)	307
“ Potassio	89
“ Rame(oso)	236
“ Rame(ico)	237
“ Silicio	81
“ Sodio	115
“ Solforale	24
“ Stagno(oso)	296
“ Stagno(ico)	297
“ Tallio	279
“ Titanio(tetra)	86
“ Titanio(tri)	87
“ Vanadio	282
“ Zinco	213
“ Zolfo	19
“ Luteocobaltico	386
Cobalto	382
Cobalticianuro di Potassio	394
Cobaltinitrito di Sodio	389
Criolite	271
Cromato di Bario	327
“ Mercurio	330
“ Potassio	325
“ Piombo	328
“ Sodio	326
“ Zinco	329
Cromo	315
Dialisi	355
Diammide	31
Dinitrosolfonato di Potassio	100
Ditionato di Bario	192
“ Manganese	348
Ferrato di Potassio	356
Ferro	353
Ferricianuro di Potassio	110
Ferrocianuro di Potassio	109
“ Rame	247
Fluoalluminato di Sodio	271
Fluosilicato di Bario	199
“ Piombo	313
“ Sodio	150
Fluoruro di Alluminio	270
“ Ammonio	152
“ Antimonio	61
“ Boro	67
“ Calcio	166
“ Cromo	318
“ Silicio	82
“ Sodio	114
Fosforo	40
Fosfato di Ammonio	160
“ Calcio(mono)	179
“ Calcio(bi)	180
“ Calcio(tri)	181
“ Cobalto	390
“ Magnesio e ammonio	208

Fosfato di Sodio(mono)	133
“ Sodio(bi)	134
“ Sodio(tri)	136
“ Sodio e ammonio	135
Fosfuro di Calcio	175
“ Zinco	219
Fosgene	75
Gelo di silice	84
Giallo di Cadmio	223
“ Cromo	328
“ Zinco	329
Kermes minerale	63
Idrazina	31
Idrato di Cloro	5
Idrogeno	1
Idrogeno Arsenicale	52
Idrogeno Fosforato	46
Idrogeno Solforato	18
Idrosolfito di Sodio	127
“ Zinco	216
Idrossido di Alluminio	269
“ Ammonio	30
“ Bario	188
“ Calcio	164
“ Cromo	317
“ Ferro	355
“ Magnesio	203
“ Nichel (oso)	373
“ Nichel (ico)	374
“ Potassio	88
“ Sodio	113
Idrossilammina	32
Idruri di silicio	80
Iodato di potassio	94
Iodio	13
Iodomercurati	255
Iodopiombito potassico	309
Ioduro di Ammonio	155
“ Bismutite	289
“ Bismuto	288
“ Ferro (oso)	360
“ Fosfonio	44
“ Mercurio (oso)	253
“ Mercurio (ico)	254
“ Piombo	308
“ Potassio	93
“ Rame (oso)	239
“ Sodio	121
Ipoazotide	38
Ipobromito di Sodio	120
Ipocloride	8
Ipoclorito di Calcio	169
“ Sodio	116
Ipofosfito di Bario	198
“ Calcio	178
“ Sodio	132
Iposolfito di Argento	228
“ Bario	194

Iposolfito di Calcio	173
“ Sodio	126
Litargirio	301
Litopone	215
Magistero di Zolfo	17
Magnesia	202
“ alba	209
Manganese	342
Massicot	301
Mercurio	248
Metabisolfito di Potassio	96
“ Sodio	124
Metafosfato di Sodio	137
Minio	304
Molibdato Ammonico	338
“ Sodico	337
Monoclorammina	33
Nero di Platino	395
Nichel	371
Nichelcianuro potassico	381
Nicheltetracarbonile	380
Nitrato di Ammonio	159
“ Argento	230
“ Bario	197
“ Bismuto	290
“ Bismuto basico	291
“ Cadmio	224
“ Calcio	176
“ Cobalto	388
“ Magnesio	207
“ Manganese	346
“ Mercurio (oso)	257
“ Mercurio (ico)	258
“ Piombo	310
“ Potassio	101
“ Rame	242
“ Rame ammoniacale	242
“ Sodio	131
“ Stronzio	185
Nitrito di Ammonio	158
“ Argento	229
“ Bario	196
“ Calcio	175
“ Potassio	99
“ Sodio	130
Nitroprussiato sodico	148
Nitrososolfuri di Ferro	366
Oro	262
Oro musivo	299
Ossicianuro di Mercurio	260
Ossicloruro di Aantimonio	59
“ Bismuto	287
“ Carbonio	75
“ Fosforo	43
“ Rame	238
Ossido di Alluminio	268
“ Antimonio	64
“ Azoto	35

Ossido di Bario	186
“ Carbonio	73
“ Calcio	163
“ cobalto (oso)	383
“ cobalto (ico)	384
“ Cromo	316
“ Ferro (ico)	354
“ Magnesio	202
“ Mercurio (ico)	249
“ Nichel	372
“ Piombo	301
“ Rame (oso)	234
“ Rame (ico)	235
“ Zinco	212
Ossidulo di Azoto	34
Ossigeno	2
Ossiioduro di Bismuto	289
Pentacloruro di Antimonio	60
“ Fosforo	42
Perborato di Sodio	144
Perclorato di Potassio	91
Percromato di Potassio	335
Perfosfato di Sodio	139
Permanganato di Argento	352
“ Bario	351
“ Potassio	349
“ Sodio	350
Perossido di Bario	187
“ Idrogeno	3
Piombo	300
Piombato di Calcio	305
“ Piombo	304
Piombito di Potassio	302
Piroantimoniato di Potassio	102
Pirofosfato di Sodio	138
Pirosolfito di Potassio	96
Platino	395
Platinonitrito di Potassio	400
Porpora di Cassio	262
Potassa	103
Potassa caustica	88
Polisolfuri di Ammonio	156
“ Bario	191
“ Calcio	171
“ Potassio	95
“ Sodio	122
Protossido di Azoto	34
Rame	233
Rosso di cadmio	225
Sale ammoniaco	153
“ di fosforo	135
“ di Mohr	363
“ di Roussin	366
“ di Schlippe	142
Selenio	27
Serpenti di Faraone	261
Sesquiossido di Alluminio	268
“ Antimonio	64

Sesquiossido di Cromo	316
“ Ferro	354
Silicato di Potassio	111
“ Sodio	149
Silice	84
Silicio	79
Siliciuro di Magnesio	210
Soda caustica	113
Sodio amalgama	112
Solfato di Alluminio	276
“ Ammonio	157
“ Bario	195
“ Calcio	174
“ Cobalto	387
“ Cromo	321
“ Ferro (oso)	362
“ Ferro (ico)	364
“ Magnesio	205
“ Manganese	345
“ Mercurio (ico)	256
“ Nichel	377
“ Nichel e ammonio	378
“ Potassio	97
“ Rame	240
“ Sodio	129
“ Tallio	281
“ Zinco	218
Solfato cupriammonico	241
“ ferroso-ammonico	363
Solfidrato di Ammonio	156
“ Bario	191
“ Calcio	171
“ Potassio	95
“ Sodio	122
“ Calcio	172
“ Sodio	125
Solfoantimoniato di Sodio	142
Solfocianuro di Ammonio	162
“ Bario	201
“ Calcio	184
“ Mercurio	250
“ Mercurico(ico)	261
“ Ferro (ico)	370
Solfossilato di Sodio - formaldeide	128
Solfossilato di Zinco - formaldeide	217
Solfuro di Alluminio	275
“ Ammonio	156
“ Antimonio (tri)	62
“ Arsenico (tri)	54
“ Arsenico (tetra)	55
“ Bario	191
“ Cadmio	223
“ Calcio	171
“ Carbonio	76
“ Ferro (oso)	361
“ Fosforo	45
“ Mercurio (ico)	250
“ Nichel	376

Solfuro di Potassio	95
“ Sodio	123
“ Stagno (ico)	299
“ Tallio	280
“ Zinco	214
Spugna di Platino	395
Stagno	292
Stannato di Sodio	295
Stannito di Sodio	293
Sublimato corrosivo	252
Termite	353
Tetraborato di Sodio	143
Tetracloruro di Piombo	307
“ Silicio	81
“ Titanio	86
Tetrasolfuro di Arsenico	55
Tetrationato di Bario	193
Tiocarbonato di Potassio	105
Tiocianato di Ammonio	162
“ Bario	201
“ Calcio	184
“ Ferro (ico)	370
“ Mercurio (ico)	261
“ Potassio	108
Tiosolfato di Argento	228
“ Bario	194
“ Calcio	173
“ Sodio	126
Tricloruro di Antimonio	58
“ Arsenico	53
“ Fosforo	41
“ Iodio	16
“ Titanio	87
Trisolfuro di Antimonio	62
“ Arsenico	54
Tungstato di Calcio	341
“ Sodio	340
Vanadato ammonico	283
“ sodico	284
Verde di Guignet	317
“ Rinmann	392
“ Scheele	243
“ Schwcinfurt	244
Vermiglione	250
Zinco	211
Zolfo	17

Dott. Prof. G. SALOMONE

Guida pratica per

LA PREPARAZIONE DEI PRODOTTI CHIMICI

Prodotti organici

550 prodotti diversi

**G. LAVAGNOLO
Editore - Torino**

Nella pratica occorre sovente preparare dei piccoli quantitativi di prodotti che non si trovano pronti in commercio o che non vale la pena di ordinare o dei quali si vuole sperimentare la fabbricazione in scala ridotta senza ricorrere ad apparecchi diversi da quelli dei comuni laboratori. I procedimenti sono descritti con tutti i dettagli necessari a chi non può perdere tempo per compiere studi o ricerche.

Questo testo è stato digitalizzato a cura del prof. Paolo Biasutti per uso didattico dell' Istituto Tecnico Industriale Statale C. Zuccante di Mestre.

Nonostante accurate ricerche non è stato possibile reperire soggetti titolari di diritti d'autore. L'opera digitalizzata può essere utilizzata per fini non commerciali.

Dr. G.SALOMONE

GUIDA PRATICA

PER LA PREPARAZIONE

DEI

PRODOTTI CHIMICI

PRODOTTI ORGANICI

550 Prodotti

8 figure

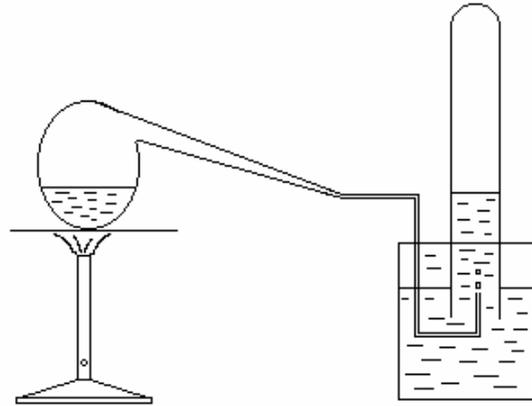
G.LAVAGNOLO – EDITORE
Corso Vittorio Emanuele, 123
TORINO

AVVERTENZE

1. Prima di iniziare la preparazione di un prodotto qualsiasi si legga attentamente il procedimento descritto onde conoscere quali sono le operazioni richieste e predisporre in conseguenza gli apparecchi e i reattivi occorrenti.
2. Quando nel testo sono indicati più metodi di preparazione si scelga quello che appare più semplice e vantaggioso in base alla disponibilità ed al costo delle materie prime, tenendo presente lo stato di purezza richiesto per la sostanza preparata e la resa. In qualche caso, come pure per sostanze non prese in esame nel libro, potrà venir applicato, con le opportune modifiche, il metodo descritto per altri prodotti analogamente costituiti od aventi caratteri chimici corrispondenti,
3. Non si incomincerà la preparazione se non dopo essersi ben accertati che l'apparecchio utilizzato è in ordine, che le congiunzioni fra le diverse parti sono ben fatte, che i tappi chiudono bene, ecc. Si impiegheranno sempre recipienti puliti a fondo e quando è necessario evitare l'azione alteratrice dell'umidità, preventivamente essicati.
4. Al termine della preparazione si peserà il prodotto ottenuto e si paragonerà la resa pratica con quella teorica; il confronto indicherà, salvo eccezioni, se il procedimento è stato ben condotto ed in caso di differenza pronunciata si cercherà in quale fase delle operazioni si è prodotta la perdita. Le acque madri di cristallizzazione, le diverse frazioni di distillazione non saranno buttate via prima di aver completamente terminata la preparazione; esse contengono sovente delle quantità apprezzabili del prodotto preparato (di cui si dovrà tener conto nel calcolo della resa) e talora dei prodotti secondari il cui recupero può essere vantaggioso.
5. Volendo preparare con il metodo indicato nel testo una maggiore quantità di prodotto, si tenga presente che non di rado impiegando dei Kg delle sostanze reagenti le reazioni possono prendere un altro andamento, il quale influisce sulla resa. Sarà opportuno nella prima applicazione su scala più grande seguire attentamente le singole fasi della operazione, onde apportare al procedimento le correzioni eventuali.
6. Adoperando solventi costosi quali alcol, etere, cloroformio, acetone, ecc, si procederà per quanto è possibile, del loro recupero mediante distillazione che si farà seguire dalla rettificazione per ricondurli allo stato di concentrazione e di purezza per un nuovo impiego.
7. La preparazione dei prodotti chimici richiede speciali cure poiché molti di essi o le materie prime impiegate sono caustici, oppure emettono vapori irritanti, tossici, talora infiammabili ed anche esplosivi. si avrà somma cura di evitare che essi si espandino nell'ambiente facendoli assorbire da opportuni reattivi e se ciò non è praticamente possibile procurando di immetterli direttamente nel camino di tiraggio della cappa. Se per un incidente improvviso si producono degli spruzzi si procederà immediatamente ad un lavaggio neutralizzante adeguato alla natura del prodotto spruzzato.

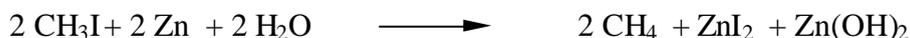
1. Metano

I. Il metano CH_4 può essere ottenuto sinteticamente per distillazione secca di una miscela di acetato sodico con soda caustica, la quale quando la reazione viene effettuata in una storta di vetro si addiziona di calce viva in polvere oppure si sostituisce con calce sodata. L'apparecchio necessario, rappresentato in fig. 1, è formato da una storta di vetro poco fusibile, che si collega mediante un pezzo di tubo di gomma ad un tubo di sviluppo terminante sotto una campanella piena d'acqua capovolta in un bagno d'acqua. Quando si vuole raccogliere il metano allo stato puro si intercalano fra la storta e la campanella due bocce di lavaggio, la prima contenente acido solforico concentrato, l'altra dell'acqua. Si introduce nella storta una miscela formata da 30 g ad esempio di acetato di sodio disidratato e da 60 g di calce sodata (oppure 30 g di soda caustica in polvere grossolana e 60 g di calce viva pure in polvere) e si riscalda dapprima dolcemente, poi al rosso scuro. Il metano, che si libera secondo la reazione rappresentata dalla equazione chimica seguente:



si raccoglie nella campanella spostando l'acqua che la riempie.

II. Si può ancora ottenerlo facendo agire ioduro di metile (in soluzione alcolica) sulla coppia zinco-rame. Questa si prepara versando poco a poco una soluzione al 2% di solfato di rame su della graniglia minuta di zinco, la quale si ricopre di una pellicola di rame metallico; quando tutto il sale rameico è decomposto si raccoglie la graniglia su un filtro, la si lava con acqua e poi con alcol. Successivamente la si introduce in un pallone da 200 cm^3 a collo corto, al quale si adatta un tappo di gomma portante tre fori in cui si fanno passare un tubo di sicurezza contenente un po' di mercurio, una piccola boccia a rubinetto ed il tubo di sviluppo del gas, che si unisce come detto al n. 1 ad una boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato seguita da un'altra boccia contenente dell'acqua. dopo aver riempito la piccola boccia a rubinetto con una miscela a volumi uguali di ioduro di metile e di alcol avente densità 0.805, si fa colare questa lentamente sulla coppia zinco-rame. Tosto il metano si sviluppa:



Quando tutta l'aria dell'apparecchio è stata spostata si raccoglie il metano allo stato puro.

2. Etano

I. Si ottiene l'etano C_2H_6 per elettrolisi di una soluzione satura e fredda di acetato di sodio, che può venir sostituito da quello di zinco. Si prende un grosso tubo ad U portante due tubetti laterali e dopo aver introdotto la soluzione satura di acetato sodico, addizionata di alcuni cm^3 di acido acetico, in modo però che il suo livello giunga a qualche cm dai tubetti laterali, si chiudono le due estremità con tappi di gomma forati attraverso i quali si fanno passare gli elettrodi fissandoli con un po' di gesso. Il catodo è costituito da una lamina di nichel, l'anodo da un filo di platino del diametro di 0.5 cm pescante per 5 cm nella soluzione salina. Si elettrolizza con una corrente di 1-1.2 A mantenendo costantemente la temperatura sotto i 20°C , conviene quindi collocare il tubo ad U in un bagno

d'acqua fredda. per effetto della elettrolisi al catodo si forma idrogeno e idrossido di sodio mentre all'anodo si svolge una miscela di etano e anidride carbonica, la quale esce dal tubo laterale. Per passaggio attraverso una soluzione di soda caustica si fissa l'anidride carbonica e si ottiene l'etano.

II. Lo si ottiene anche per idrogenazione catalitica dell'etilene (vedi n.4) secondo il classico metodo di Sabatier e Senderens, impiegando come catalizzatore del nichel ridotto. si prende un tubo di vetro poco fusibile (tubo per combustioni) e vi si introduce del nichel ridotto ottenuto poco prima e mantenuto in un ambiente riduttore, in modo da avere uno strato non compresso lungo almeno 60-65 cm che si fissa da una parte e dall'altra con della lana di vetro. dopo aver collocato il tubo di vetro su un fornello a più fiamme si unisce una estremità del tubo ad un gasometro contenente una miscela formata da 2 volumi di etilene ed 1 volume di idrogeno (con volumi uguali dei due gas , ciò che corrisponderebbe alle proporzioni teoriche, il rendimento è minore); l'altra estremità si unisce ad una boccia di lavaggio contenente acqua di bromo. Si comincia a far passare la miscela a freddo , per scacciare l'aria, poi si riscalda portando la temperatura a 150°. Dal tubo esce l'etano mescolato con l'etilene inalterato, il quale è fissato dall'acqua di bromo.

3. Esano

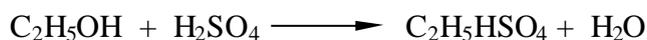
L'esano normale C₆H₁₄ si isola dall'etere di petrolio proveniente da petroli di tipo paraffinico. A tale scopo si sottopone questo etere alla distillazione frazionata raccogliendo la frazione che distilla fra 65° e 70° e la si purifica agitandola con acido solforico monoidrato preso nella proporzione di 15 cm³ per 100 cm³ del distillato; si lascia reagire per 12 ore durante le quali si agita di tanto in tanto, poi si ripete il trattamento con una uguale quantità di acido solforico a 56°Bé. Successivamente si lava con una soluzione allo 0.3% di permanganato potassico, poi con una di soda caustica al 10% ed infine con acqua distillata fino a neutralizzazione. Il prodotto così depurato si asciuga con cloruro di calcio fuso e si sottopone ad una nuova distillazione in un pallone unito a un buon tubo di frazionamento.

4. Etilene

L'etilene C₂H₄ primo termine degli idrocarburi olefinici, si prepara disidratando l'alcol etilico:



IA. Quando come sostanza disidratante si impiega l'acido solforico concentrato si adopera un pallone di vetro della capacità di circa 1L chiuso da un tappo a due fori: in uno si fa passare un comune tubo di sicurezza che giunge fino in fondo, nell'altro un tubo per lo sviluppo del gas che si unisce ad una boccia di lavaggio contenente una soluzione di soda caustica, alla quale fa seguito un'altra boccia di lavaggio contenente dell'acido solforico concentrato. Si introducono nel pallone circa 150 cm³ di una miscela preparata con 100 g di alcol avente una concentrazione non inferiore a 95% e 320 cm³ di acido solforico a 66 Bé e si riscalda, preferibilmente su bagno a sabbia, elevando progressivamente la temperatura, ma evitando che si produca una quantità eccessiva di schiuma, la quale potrebbe anche traboccare dal pallone. Di tanto in tanto si fanno nuove aggiunte della miscela reagente versandola con precauzione nel tubo di sicurezza. Per azione dell'acido solforico sopra l'alcol prende origine dapprima dell'acido etilsolforico:



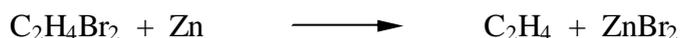
che a temperatura superiore già a 165°/170° si decompone in etilene con rigenerazione dell'acido solforico:



Avvengono altre reazioni secondarie per cui si formano piccole quantità di anidride solforosa e di etere solforico; la prima è trattenuta dalla soluzione di soda caustica, il secondo dall'acido solforico dell'ultima boccia di lavaggio. da questa esce l'etilene, il quale può essere raccolto in una campanella di vetro piena di acqua e capovolta in un bagno di acqua.

IB. La disidratazione dell'alcol può compiersi anche cataliticamente inviandone i vapori su allumina riscaldata a 300°/350°. La massa catalitica si prepara mescolando pesi uguali di idrossido di alluminio e di pietra pomice in piccoli granelli e riscaldando la miscela per qualche tempo alla temperatura indicata. Anche in questo caso avvengono delle reazioni secondarie fra cui una parziale deidrogenazione dell'alcol, per la quale si formano aldeide acetica e idrogeno. L'apparecchio adoperato è costituito da un pallone capacità di 500-1000 cm³ che si unisce mediante un tubo di vetro a collo d'oca ad un tubo di vetro poco fusibile o a un tubo di porcellana che si porta a 300°-350° mediante parecchi becchi a gas od a una stufa elettrica; questo tubo è riempito della massa catalitica ed è poi unito ad alcune bocce di lavaggio contenenti dell'acqua. Nel pallone si mette l'alcol a 95° e lo si porta all'ebollizione; i vapori passando attraverso l'allumina si disidratano e mentre nelle bocce di lavaggio si trattengono l'alcol inalterato e le piccole quantità di aldeide acetica, dall'ultima di queste esce l'etilene contenente un po' di idrogeno. da un Kg di alcol a 95° si possono raccogliere circa 400 L di etilene.

II. Questo idrocarburo può aversi anche facendo agire il bromuro di etilene (vedi n. 17) sopra polvere di zinco:



Si impiega un pallone della capacità di 200 cm³ a collo corto, al quale si adatta un tappo di gomma portante tre fori, nei quali si fanno passare un tubo di sicurezza contenente del mercurio, una boccia a rubinetto ed un tubo per lo sviluppo del gas. Si mette nella boccia una miscela formata da 1 parte di alcol assoluto, si introduce nel pallone una quantità sufficiente di polvere di zinco bagnata con alcol assoluto e riscaldando dolcemente si lascia colare la soluzione del bromuro di etile molto lentamente. L'etilene che esce dal pallone si purifica lavandolo con una soluzione di soda caustica e poi con acqua.

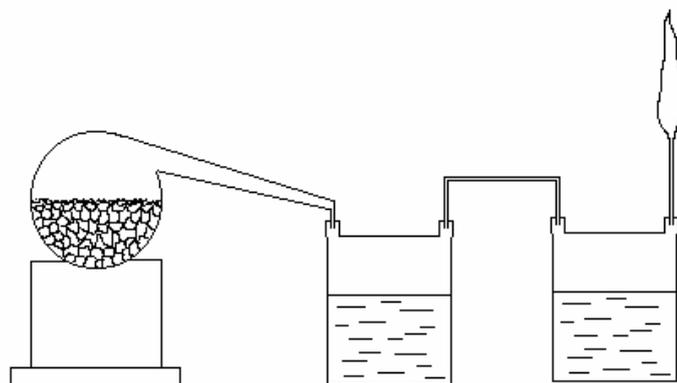
III. Si può ancora ottenere etilene per elettrolisi dell'acido propionico:



L'elettrolito è costituito da una soluzione di 30 g di propionato sodico e 25 g di acido propionico in 80 g di acqua ed è posto in un elettrolizzatore analogo a quello descritto al n. 2,1; l'etilene che si sviluppa all'anodo si priva dell'anidride carbonica lavandolo in una soluzione di soda caustica. Si fa passare una corrente elettrica avente densità normale di 10 A. Il rendimento è basso a causa di reazioni secondarie (si forma anche del butano normale); si ottiene in medie il 45% della quantità teorica.

5. Gas illuminante

Si può realizzare in piccolo come esperienza scolastica, la formazione del gas illuminante per distillazione del litantrace mediante l'apparecchio rappresentato in fig.2. Esso è costituito da una storta di vetro duro in cui si pone una certa quantità di carbone fossile ricco di sostanze volatili e preferibilmente del litantrace secco a lunga fiamma, il quale fornirà del coke polverulento facile poi a farsi uscire dalla storta.



Questa si collega, con l'aiuto di un po' di gesso, ad una boccia di Woulf contenente dell'acqua fredda, alla quale fa seguito un'altra boccia identica contenente anch'essa dell'acqua; l'ultima boccia porta un tubetto affilato che permette l'uscita del gas. Riscaldando gradatamente al rosso scuro si osserva ad un dato momento la formazione nella prima boccia di densi fumi giallognoli che poi si condensano in uno strato di catrame; nella seconda boccia si scioglie l'ammoniaca che accompagna il gas e si ottiene quindi un'acqua ammoniacale. Quando tutta l'aria contenuta nell'apparecchio è stata spostata dal gas illuminante, si può accendere questo all'apertura del tubo di sviluppo.

6. Acetilene

La preparazione di questo idrocarburo non saturo, a cui corrisponde la formula greggia C_2H_2 , è ben nota; basta far reagire dell'acqua sul carburo di calcio:



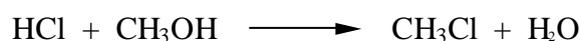
Il gas impuro si fa gorgogliare in una soluzione acida di solfato di rame, in una soluzione acquosa di permanganato di potassio o di acido cromico, in una liscivia di potassa caustica e lo si asciuga infine conducendolo attraverso uno strato sufficiente di calce viva.

7. Acetiluro di rame

Se l'acetilene viene inviato in una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso si forma un precipitato di colore rosso bruno di acetiluro di rame a cui si dà la formula $Cu_2C_2 \cdot H_2O$. Il precipitato è lavato rapidamente con acqua (data la sua facile alterabilità è bene lavarlo in un flacone che si tiene chiuso) e conservato allo stato umido. Allo stato secco è pericoloso poiché detona con facilità.

8. Cloruro di metile

Lo si prepara facendo agire l'acido cloridrico gassoso e secco su alcol metilico in presenza di cloruro di zinco fuso:



Si impiega un pallone da 500 cm^3 portante un tappo biforato; in uno dei fori si fa passare il tubo di vetro adduttore dell'acido cloridrico giungente sino al fondo del recipiente, nell'altro l'estremità di un refrigerante tenuto verticale e la cui estremità opposta si collega ad un tubo ricurvo, il quale termina sotto una campanella piena di mercurio capovolta in un bagno di mercurio, ove si

raccoglierà il cloruro di metile. si introducono nel pallone 50 g di cloruro di zinco fuso e 100 g di alcol metilico assoluto e riscaldando dolcemente si fa penetrare nel liquido la corrente di acido cloridrico ben disidratato, il quale è subito assorbito. Il liquido dapprima lattiginoso a causa della presenza di ossicloruro di zinco insolubile contenuto nel cloruro di zinco fuso diventa ben presto limpido perché l'ossicloruro è dall'acido cloridrico trasformato in cloruro. Incomincia allora a prodursi del cloruro di metile, il quale attraversando il refrigerante abbandona i vapori di alcol metilico trascinati e si raccoglie nella campanella.

Per averlo allo stato puro e anidro si conduce il gas che esce dal pallone, dopo che tutta l'aria esistente nell'apparecchio è stata spostata, in una boccia di lavaggio contenente dell'acqua, poi in un'altra boccia contenente dell'acido acetico freddo e successivamente in una colonna di Fresenius riempita di cloruro di calcio.

9. Cloroformio

I. Il triclorometano CHCl_3 o cloroformio si prepara per azione del cloruro di calce sopra l'alcol etilico. si impiega un pallone della capacità di 2 L che si unisce ad un refrigerante di Liebig discendente; vi si introduce una poltiglia fluida preparata tritutando in un mortaio 40 g di calce spenta di recente, 60 g di un buon cloruro di calce (CaCl_2O) con 250 cm^3 di acqua e successivamente si aggiungono 10 g di alcol. Dopo una buona agitazione si riscalda con moderazione. Incomincia ben presto una reazione assai viva accompagnata da sviluppo di calore, per cui conviene togliere il riscaldamento esterno non appena essa inizia, altrimenti la produzione della schiuma diventa eccessiva tanto da riempire il pallone ed anche da traboccare nel refrigerante. Il cloroformio che si genera distilla, si condensa nel refrigerante raccogliendosi in un recipiente posto all'estremità di questo. Poiché la quantità di prodotto che si forma con soli 10 g di alcol è piccola, si ripete l'operazione con una nuova miscela di calce spenta e cloruro di calce ed altri 10 g di alcol. Alla fine della preparazione il cloroformio si agita con 2-3 volumi di acqua, poi dopo riposo lo si separa mediante un imbuto separatore e lo si purifica ancora lavandolo con una soluzione di carbonato potassico, poi con acqua. Dopo disidratazione per riposo su cloruro di calcio fuso durante 24 ore si distilla nuovamente raccogliendo la frazione che passa fra 60° e 61° .

II. Invece dell'alcol si può impiegare dell'acetone, il quale fornisce una resa migliore; da 100 g di acetone si possono ottenere infatti 188 g di cloroformio. la reazione si conduce in modo analogo a quello descritto al punto I, ma non vi è bisogno di iniziarla con il riscaldamento poiché essa avviene già a freddo; anzi per moderarla e bene versare poco a poco l'acetone sopra la miscela di calce spenta e di cloruro di calce.

10. Cloruro di etile

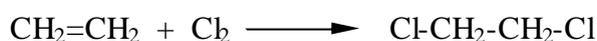
Il cloruro di etile $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ viene preparato con il metodo descritto per il cloruro di metile (vedi n.8) ma conviene far agire sull'alcol una miscela di acido solforico e cloruro di sodio. Si adopera un pallone della capacità di 1L che si chiude con un tappo portante due fori; in uno passa un tubo ad imbuto che arriva quasi a toccare il fondo del pallone, nell'altro un tubo piegato ad angolo retto per l'uscita del gas. Questo tubo viene unito ad una boccia di lavaggio contenente dell'acqua alcalinizzata con soda caustica, la quale è collegata con il basso di una colonna di Fresenius riempita di cloruro di calcio. L'estremità superiore della colonna a sua volta è unita mediante un apposito tubo di vetro piegato due volte ad angolo retto ad un palloncino da distillare immerso sino al collo in una miscela di ghiaccio pesto e di sale; si lascia libera l'estremità del tubicino laterale affinché il gas non condensato possa uscire. Si introducono nel pallone 50 g di cloruro di sodio ben disidratato per riscaldamento poi si versa nell'imbuto una miscela di alcol assoluto e di acido solforico concentrato ottenuta versando poco a poco 25 cm^3 di acido solforico in altrettanti cm^3 di

alcol mantenuto in agitazione. Si riscalda dolcemente il pallone preferibilmente su bagnomaria. Il cloruro di etile si raccoglie allo stato liquido nel palloncino assieme ad un po' di alcol. Lo si purifica distillandolo a 12° circa e lo si conserva in tubi di vetro saldati alla lampada.

11. Dicloroetano

I. Il 1,2dicloroetano chiamato anche impropriamente cloruro di etilene, si prepara per azione diretta del cloro sopra l'etilene alla temperatura ordinaria; i due gas vanno presi entrambi allo stato secco e la miscela va fatta rapidamente al buio ad esempio in una campana di vetro robusto, che poi si espone alla luce solare. Tosto si formano delle gocce oleose sulle pareti del recipiente, le quali poco a poco si raccolgono sul fondo.

II. Lo si ottiene più semplicemente facendo passare dell'etilene in un miscuglio formato da 2 parti di biossido di manganese, 3 parti di cloruro sodico, 5 parti di acido solforico concentrato, e 3 parti di acqua che si riscalda a 100° circa; il cloro messo poco a poco in libertà da questa miscela reagisce con l'etilene:



ed il dicloroetano distilla; lo si condensa facendolo passare in un refrigerante di Liebig. Il prodotto raccolto viene lavato con acqua, disidratato su cloruro di calcio fuso e ridistillato; bolle a 84°.

12. Tetracloroetano

Il tetracloroetano simmetrico $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ che viene anche indicato con il nome di tetracloruro di acetilene, si ottiene facendo agire cloro su acetilene in presenza di pentacloruro di antimonio; questo forma con l'acetilene un prodotto di addizione solido $\text{C}_2\text{H}_2\text{-SbCl}_5$ che reagendo con il cloro dà origine al tetracloroetano con rigenerazione del pentacloruro di antimonio. Onde evitare dei pericoli di esplosione i due gas vanno fatti reagire separatamente con il cloruro metallico. In un palloncino da distillare si introducono ad esempio 30 g di pentacloruro di antimonio esente da cloro libero e riscaldando a 40°-50° si fanno assorbire 3 g di acetilene secco condotto con un tubo di vetro pescante nel liquido; dopo aver allontanato mediante una corrente di aria o di anidride carbonica l'acetilene non fissato si invia una corrente di cloro secco sino a che si è avuto un aumento di peso di 15 g. Per poter più facilmente isolare il tetracloroetano conviene trasformare il pentacloruro di antimonio in triclorigenere facendo arrivare nuovamente dell'acetilene nel prodotto privato dell'eccesso di cloro e riscaldato in un bagno ad olio; in queste condizioni avviene la reazione:



che è assai vivace. Quando la temperatura raggiunge 140°-150° distilla il tetracloroetano che si condensa passando in un refrigerante di Liebig; il prodotto greggio è lavato con acido cloridrico, poi essiccato sopra solfato di sodio anidro e successivamente rettificato, raccogliendo la frazione che bolle attorno a 145°.

13. Tricloroetilene

Questo composto dalla formula $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ indicato in commercio con il nome di trielina, si prepara facendo agire una soluzione di potassa caustica sul tetracloroetano:



In un palloncino da distillare munito di un refrigerante a ricadere e riscaldato in un bagno ad olio a 125° si introducono 80 g tetracloroetano e si aggiungono goccia a goccia 60 cm³ di una soluzione di potassa caustica al 50%; quando essa è stata tutta versata si sostituisce il refrigerante verticale con uno discendente e si porta la temperatura a 150°. Distilla il tricloroetilene assieme ad una certa quantità di acqua; dopo aver separato l'acqua mediante un imbuto a rubinetto, si asciuga il derivato clorurato con solfato di sodio anidro e lo si rettifica per distillazione.

14. Bromuro di metile

Si prepara facendo passare 6 parti di bromo in una miscela formata da una parte di fosforo rosso e 4 parti di alcol metilico procedendo come è indicato per il bromuro di etile (vedi n.16); il bromuro di etile si raccoglie in un recipiente raffreddato con ghiaccio e sale poiché alla temperatura ordinaria è un gas incolore, che passa allo stato liquido a 4.5°.

15. Bromoformio

Il tribromometano CHBr₃ o bromoformio viene ottenuto per azione del bromo sull'acetone in presenza di calce spenta. Si incomincia a preparare un latte di calce mediante 80 g di una buona calce grassa e 500 cm³ di acqua, vi si aggiungono 80 g di acetone e riscaldando su bagnomaria a 45°-50° si lascia cadere lentamente sotto agitazione continua, del bromo sino a che il liquido rimane stabilmente colorato in giallo pallido (presenza di un leggero eccesso dell'alogeno). Aggiungendo acqua si determina la separazione del bromoformio, il quale si raccoglie sul fondo del recipiente; mediante una boccia separatrice od un imbuto a rubinetto si toglie lo strato di tribromometano, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si rettifica raccogliendo la frazione che distilla a 150°-152°.

16. Bromuro di etile

I. Il bromuro di etile C₂H₅Br o monobrometano si ottiene facendo reagire del bromo sopra alcol etilico in presenza di fosforo rosso:



In un pallone della capacità di 300 cm³ circa si pongono 10 g di fosforo rosso e 90 cm³ di alcol di 95°; si innesta mediante un tappo di sughero un refrigerante verticale dall'alto del quale, con l'aiuto di un piccolo imbuto o meglio con una bocchetta a rubinetto, si lasciano cadere goccia a goccia 20 g di bromo. Tosto si inizia la reazione, la quale tende a diventare troppo vivace; la si modera immergendo di tanto in tanto il pallone in un bagno di acqua fredda, avendo però cura di mantenere il liquido reagente caldo. Quando tutto il bromo è stato introdotto si abbandona la miscela al riposo per circa un'ora, poi si riscalda moderatamente a bagnomaria sino a che l'eccesso di bromo è stato allontanato ed il liquido è incolore o quasi. Si sostituisce poi il refrigerante verticale con uno discendente ben raffreddato con una forte corrente di acqua e si distilla raccogliendo il bromuro di etile in un palloncino circondato da ghiaccio pesto. Il distillato si sbatte poi in una boccia separatrice con una soluzione di soda caustica al 5% presa in ugual volume e dopo riposo si fa colare il liquido acquoso; si versa poi il cloruro di etile su cloruro di calcio fuso posto in una beuta che si chiude con un tappo allo scopo di evitare perdite per volatilizzazione ed infine si rettifica sempre raccogliendo il distillato in un recipiente circondato da ghiaccio pesto.

II. Si può ancora ottenerlo per azione di una miscela di acido solforico e di bromuro di sodio sopra alcol etilico:



In un pallone della capacità di circa 1L si introducono 110 cm³ di acido solforico concentrato e poi 100 g di bromuro di potassio polverizzato¹; si unisce il pallone ad un refrigerante discendente che si raffredda bene e poi si distilla riscaldando su bagno a sabbia. Il bromuro di etile si raccoglie in un palloncino tenuto immerso in ghiaccio pesto; lo si purifica nel modo sopradetto.

17. Bromuro di etilene

Si ottiene questo composto dalla formula CH₂Br-CH₂Br per cui lo si deve chiamare più esattamente dibromoetano simmetrico, facendo reagire l'etilene con il bromo. L'etilene prodotto come detto al n. 4, dopo essere stato lavato con acqua ed essiccato con cloruro di calcio, viene fatto gorgogliare in una boccia di lavaggio contenente ad esempio 50 g di bromo e raffreddata con ghiaccio. Il passaggio dell'etilene è continuato sino a quando il bromo ha totalmente reagito e si ottiene un liquido incolore. Il dibromoetano è lavato con una soluzione al 5% di soda caustica, poi con acqua, asciugato su cloruro di calcio fuso ed infine distillato. Bolle a 131.5°

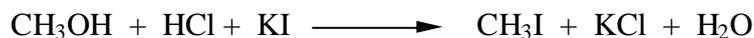
18. Ioduro di metile

I. Il monoiodometano CH₃I, più noto con il nome di ioduro di metile, si ottiene per azione dello iodio sull'alcol metilico in presenza di fosforo rosso:



In un pallone da 300 cm³ si introducono 10 g di fosforo rosso e 80 g di alcol metilico e successivamente, a piccole porzioni molto distanziate, 100 g di iodio ridotto in polvere fina; si agita e di tanto in tanto si raffredda per moderare la reazione. Quando tutto lo iodio è stato versato si innesta al pallone un refrigerante verticale e si riscalda su bagnomaria a dolce ebollizione per circa un'ora. Successivamente si sostituisce il refrigerante verticale con uno discendente e si distilla lo ioduro di metile raccogliendolo in una beuta tenuta immersa in ghiaccio pesto. il distillato si lava prima con una soluzione diluita di bisolfito sodico per allontanare lo iodio libero trascinato, poi con acqua, si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica. Lo ioduro di metile bolle a 42.8°

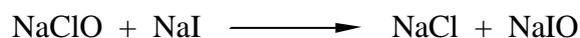
II. Un altro metodo di preparazione consiste nel saturare di acido cloridrico gassoso e secco, dell'alcol metilico mantenuto a bassa temperatura circondando il recipiente con ghiaccio pesto e poi aggiungendo un leggero eccesso di ioduro di potassio polverizzato:



Quando la reazione è terminata, si aggiunge dell'acqua, si separa lo ioduro di metile più pesante e lo si depura come detto sopra.

19. Iodoformio

I. Il triiodometano CHI₃ o iodoformio, si ottiene facendo agire ipoclorito di sodio sopra una miscela di ioduro sodico, soda caustica e acetone; dapprima per doppia sostituzione fra l'ipoclorito e lo ioduro di sodio si forma dell'ipiodito:

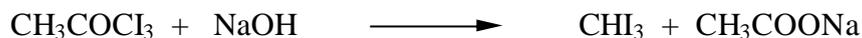


il quale trasforma l'acetone in triiodoacetone:

¹ In questa preparazione manca evidentemente il dato riferito alla quantità di alcol etilico, si consiglia di usare quella stechiometrica rispetto al bromuro di potassio.



che è decomposto dall'alcale caustico con la produzione di iodoformio e di acetato sodico:



Si sciolgono ad esempio 45 g di ioduro di sodio (oppure 50 g di ioduro di potassio) in circa 500 cm³ di acqua, si aggiungono 2 g di soda caustica sciolta in altri 500 cm³ di acqua e poi 6 g di acetone; la miscela si riscalda a bagnomaria a 50° circa e si addiziona di ipoclorito sodico, versato goccia a goccia sotto agitazione, sino a che cessa la precipitazione dello iodoformio. Si raccoglie il precipitato e lo si lava con un po' di acqua fredda e lo si depura facendolo cristallizzare dall'alcol bollente; se il raffreddamento della soluzione alcolica è molto lento, lo iodoformio si depone in lunghi aghi prismatici gialli.

II. Lo iodoformio può essere ottenuto per via elettrolitica. In un bicchiere della capacità di 500 cm³ si introduce l'elettrolito formato da una soluzione di 80 g di carbonato sodico secco e 20 g di ioduro potassico in 200 cm³ di acqua, addizionata di 50 cm³ di alcol; vi si immergono gli elettrodi costituiti da un grosso filo o da una lamina di platino funzionante da anodo e un filo pure di platino, ma avvolto in un foglio di carta pergamenata sottile, che forma il catodo. Si riscalda a 50°-70°, si introduce una corrente di anidride carbonica fra i due elettrodi e si fa passare una corrente elettrica della densità anodica normale di 1-3 A. Si separa così dello iodoformio con una resa del 80% circa.

20. Ioduro di etile

Lo ioduro di etile CH₃CH₂I o monoiodoetano si ottiene procedendo come è stato indicato al n. 18 per lo ioduro di metile partendo ad esempio da 5 g di fosforo rosso, 25 g di alcol assoluto e 50 g di iodio polverizzato. Bolle a 72°.

21. Ioduro di allile

Lo ioduro di allile (3-iodo-1propene) I-CH₂-CH=CH₂ si prepara per azione dello iodio sulla glicerina in presenza di fosforo rosso:

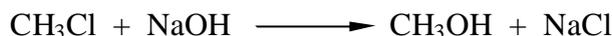


Si opera in un pallone di vetro da 500 cm³, chiuso da un tappo di sughero attraversato da un tubo ad imbuto munito di rubinetto e da un tubo a collo d'oca collegato ad un refrigerante discendente. Dopo aver introdotto ad esempio 400 g di glicerina concentrata, 36 g di fosforo rosso e 12 g di iodio polverizzato, si riscalda gradatamente sino ad ebollizione moderata. Non appena incomincia a distillare un po' di ioduro di allile, come liquido incolore di odore agliaceo, si pongono nell'imbuto altri 80 g di iodio e si fanno scendere nel pallone mediante un po' del distillato; la reazione in tal modo si accentua e lo ioduro di allile distilla in maggiore quantità. A reazione terminata si lava il distillato con una soluzione di bisolfito sodico per fissare lo iodio libero trascinato, poi lo si sbatte con acqua e dopo averlo essiccato su cloruro di calcio fuso lo si rettifica, raccogliendo la frazione bollente a 101°.

22. Alcol metilico

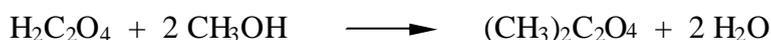
I. Poiché l'alcol metilico (metanolo) CH₃OH si trova facilmente in commercio ricavato dai prodotti della distillazione secca del legno (da qui il nome di "spirito di legno") o fabbricato per via sintetica catalizzando una miscela di ossido di carbonio e idrogeno, ci limitiamo ad indicare un metodo di

sintesi che può venire applicato in laboratorio a scopo dimostrativo. consiste nel determinare la saponificazione del cloruro di metile (vedi n. 8) per trattamento con una soluzione di soda caustica:



Si prende un flacone di vetro a pareti robuste della capacità di 1000 cm³, chiuso da un tappo smerigliato (oppure una bottiglia autoclave tipo Maerker) e dopo avervi introdotto 3 cm³ di una soluzione concentrata di soda caustica la si riempie di cloruro di metile facendo arrivare la corrente di questo gas mediante un tubo di vetro che giunge fino in fondo. Dopo aver ben chiuso il recipiente, assicurando ancora il tappo con un filo di ferro, lo si muove in tutti i sensi per facilitare il contatto della soluzione alcalina con il derivato clorurato, poi lo si colloca in un bagno di acqua che si porta lentamente all'ebollizione. È prudenza avvolgere la bottiglia con uno straccio onde evitare proiezione di pezzi di vetro in caso di rottura improvvisa. Dopo una decina di ore la reazione si può considerare come praticamente terminata. Si lascia raffreddare, si apre il flacone (è quasi sempre necessario spezzarne il collo) e si introducono 20 cm³ di acqua, agitando in tutti i sensi. Si ha così una soluzione acquosa di alcol metilico e di cloruro sodico che si versa in un palloncino e si distilla raccogliendo i primi 6-8 cm³ di distillato, nei quali si trova la quasi totalità dell'alcol metilico. saturandolo di carbonato potassico l'alcol metilico si separa dall'acqua trascinata. si dimostra che esso è veramente alcol metilico mediante le sue reazioni caratteristiche (trasformazione in aldeide formica ed identificazione di questa).

II. Per ottenere alcol metilico puro partendo da quello commerciale ricavato dalla distillazione secca del legno, si trasforma l'alcol in estere ossalico che dopo purificazione si saponifica. A tale scopo si riscalda in un palloncino unito ad un refrigerante discendente una miscela di 30 g di alcol metilico e 30 g di acido ossalico anidro (ottenuto per riscaldamento a 150°-155° dell'acido cristallizzato); il distillato si raccoglie in un recipiente raffreddato ove l'estere metilossalico in cristalli lamellari :



Dopo aver tolto i cristalli si riporta il liquido nel palloncino e si torna a distillare; si ripetono le operazioni più volte in modo da avere una quantità sufficiente di cristalli, che si riuniscono, si asciugano fra carta bibula e poi si decompongono facendoli bollire con un eccesso di latte di calce in un palloncino unito ad un refrigerante discendente. L'alcol metilico si rettifica per averlo più concentrato.

III. Si ottiene alcol metilico anidro (alcol metilico assoluto) riscaldando per 4-5 ore in un pallone collegato ad un refrigerante a ricadere un litro di alcol concentrato con 5 g di magnesio e 0.1 g cloruro mercurico; successivamente si distilla.

23. Alcol etilico

I. L'alcol etilico C₂H₅OH od alcol ordinario è il prodotto principale della fermentazione alcolica del glucosio provocata dal lievito. Ecco in qual modo si può realizzare in laboratorio questa fermentazione. Si prende un flacone della capacità di 1000 cm³ e lo si chiude con un tappo attraversato da un tubo adduttore di vetro terminante sotto una campanella di vetro piena di acqua e capovolta in un bagno d'acqua. Si introducono nel recipiente una soluzione di 50 g di glucosio commerciale in 500 cm³ di acqua e alcuni grammi di lievito di birra "vivente" (quello secco del commercio è talora morto) spappolati in circa 50 cm³ di acqua. Si chiude il flacone e lo si lascia in riposo in un luogo moderatamente caldo. la fermentazione alcolica non tarda ad iniziarsi, indicata dallo sviluppo di anidride carbonica la quale si raccoglie nella campanella e dal formarsi di una schiuma sopra la superficie libera della soluzione zuccherina. Dopo 10-12 ore lo sviluppo dell'anidride carbonica diminuisce e la fermentazione alcolica si può considerare terminata. Si

travasa allora il liquido in un pallone che si unisce ad un deflammatore ed ad un refrigerante discendente e si distilla lentamente per evitare il traboccamento della schiuma. Quando sono stati raccolti 130- 150 cm³ di distillato, si sottopone questo ad una seconda rettificazione, nella quale si raccolgono 1 primi 50-60 cm³ di distillato, costituito da alcol più concentrato.

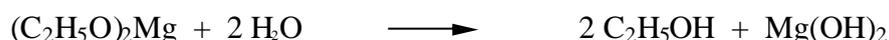
II. Per allontanare le aldeidi contenute nell'alcol commerciale si procede nel modo seguente; in un pallone della capacità di 2 L circa si introducono 1 L di alcol, 5-10 g di limatura di alluminio e 8-10 g di potassa caustica solida; si fa bollire per circa un'ora al refrigerante a ricaduta, poi si distilla per recuperare l'alcol.

III. La preparazione dell'alcol assoluto (99.6% - 99.8%) dall'alcol 95° del commercio si può effettuare in vario modo; indichiamo i metodi seguenti:

A. La calce viva permette di fissare l'acqua presente nell'alcol 95°; se ne impiegano circa 250 g per litro di alcol. In un pallone di vetro riscaldato a bagnomaria ed unito ad un refrigerante a ricadere si introducono l'alcol e la calce viva frantumata in piccoli pezzi, la quale deve essere di buona qualità ed ottenuta di recente. Si riscalda per qualche tempo alla ebollizione, poi si distilla l'alcol sostituendo al refrigerante a ricadere un refrigerante discendente. È bene raccogliere il distillato in un flacone a collo stretto onde ridurre il contatto con l'aria, essendo l'alcol assoluto molto igroscopico. Questo metodo ha l'inconveniente di provocare delle perdite notevoli di alcol, il quale è trattenuto dalla massa voluminosa di calce spenta; per addizione di acqua e successiva distillazione è possibile recuperare una buona parte dell'alcol ma allo stato diluito.

B. La calce viva può venir vantaggiosamente sostituita dalla barite proveniente dalla decomposizione del nitrato di bario; se ne impiegano 12-15 g per ogni 100 g di alcol da disidratare.

C. La disidratazione dell'alcol concentrato si raggiunge meglio facendo assorbire l'acqua da etilato di magnesio la cui formazione si fa avvenire adoperando una piccola quantità di alcol assoluto:



In un pallone unito ad un refrigerante ascendente si introducono 5 g di tornitura di magnesio preferibilmente disossidata, 50-75 cm³ di alcol assoluto e 0.5 g di iodio; si fa bollire sino a che la maggior parte del metallo è passata in soluzione. Si aggiunge allora l'alcol da disidratare (non più di 900 cm³) e si continua a far bollire per mezz'ora. Si distilla in seguito l'alcol disidratato, raccogliendolo con le precauzioni indispensabili per la sua igroscopicità.

24. Etilato sodico

L'etilato sodico C₂H₅ONa reattivo di largo impiego nelle sintesi organiche, si ottiene facendo reagire il sodio metallico ben pulito con alcol assoluto; si produce una viva reazione accompagnata da sviluppo di idrogeno:



Lo si adoperava di solito allo stato di soluzione alcolica ottenuta impiegando da 5% a 10% di sodio. Volendo ottenerlo allo stato solido si allontana l'alcol libero per distillazione prima su bagnomaria, poi in bagno d'olio nel vuoto od in corrente di idrogeno secco sino a 180°-200°. Il residuo formante una massa bianca, friabile, assai igroscopica va conservata al riparo dall'umidità; può infiammarsi spontaneamente.

25. Etilato di alluminio

I. etilato di alluminio (C₂H₅O)₃Al viene preparato facendo agire l'alcol assoluto sopra l'alluminio attivato mediante una piccola quantità di cloruro mercurico, il prodotto solido, molto sensibile alla

umidità si ottiene ad esempio procedendo nel modo seguente: in un pallone unito ad un refrigerante verticale si portano alla ebollizione 65 cm³ di xilene e 10 g di limatura di alluminio, si aggiungono poco a poco versandoli dall'alto del refrigerante 44 cm³ di alcol assoluto nel quale si sono fatti sciogliere 0.5 g di cloruro mercurico. La reazione è talmente vivace che è necessario sospendere il riscaldamento per riprenderlo quando la maggior parte dell'alcol è stata introdotta. Si fa ancora bollire sino a che cessa lo sviluppo dell'idrogeno, si filtra a caldo e si distilla lo xilene e l'eccesso di alcol nel vuoto. Si ottengono 40 g di etilato di alluminio solido incolore.

II. Di solito lo si impiega allo stato di soluzione alcolica ed a tale scopo si fanno reagire in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere e riscaldato su bagnomaria bollente, 10 g di limatura di alluminio, 0.5 g di cloruro mercurico e 50 g di alcol assoluto; si aggiungono poi altri 750 cm³ di alcol assoluto per piccole porzioni di 10 cm³ continuando a far bollire per 1.5-2 ore sino a cessazione dello sviluppo di idrogeno.

26. Etilato di magnesio

L'etilato di magnesio Mg(C₂H₅O)₂ si ottiene allo stato solido procedendo come segue: in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere e riscaldato su bagno maria bollente si pongono 10 g di magnesio, 100 cm³ di alcol assoluto, 20 cm³ di xilene ed una piccola quantità di cloruro mercurico e di iodio; l'attacco si prolunga sino a che tutto il metallo ha reagito. Si distilla allora il solvente e si conserva l'etilato al riparo dall'umidità.

27. Alcol isopropilico

L'alcol isopropilico (CH₃)₂-CH-OH, chiamato anche dimetilcarbinolo, si ottiene riducendo l'acetone con idrogeno in presenza di nichel ridotto:



La reazione si compie in un tubo di vetro poco fusibile lungo circa un metro e del diametro di 2 cm, contenente nichel ridotto (vedi nota al n. 2); lo si colloca su un fornello a più fiamme od un fornello elettrico a resistenza e lo si unisce da una parte ad un palloncino contenente dell'acetone posto su un bagno maria e nel quale si fa gorgogliare dell'idrogeno ben purificato, mentre l'altra estremità si collega ad un refrigerante discendente. Si incomincia a far passare a freddo dell'idrogeno per scacciare l'aria, poi si riscalda il tubo a nichel portandolo a 120°-125° ed il palloncino contenente l'acetone a 45°-50°. La corrente di idrogeno deve essere piuttosto lenta in modo da poter contare le bolle che gorgogliano nell'acetone e la temperatura della massa catalitica deve essere mantenuta nei limiti indicati per evitare la reazione inversa. L'alcol isopropilico che si forma si condensa nel refrigerante assieme a una certa quantità di acetone inalterato, la cui separazione si raggiunge sottoponendo il liquido condensato alla distillazione frazionata con l'aiuto di un tubo rettificatore a più bolle; il punto di ebollizione dell'acetone è 56.5° quello dell'alcol isopropilico 82.7°.

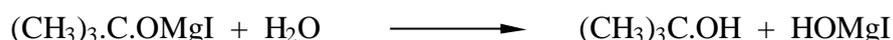
28. Alcol butilico

Descriviamo la preparazione dell'alcol butilico terziario o trimetilcarbinolo (CH₃)₃-C-OH secondo il classico metodo di Barbier-Grignard. In un pallone da un litro munito di un refrigerante verticale si introducono 16.3 g di tornitura di magnesio e 250 cm³ di etere solforico anidro e dall'alto del refrigerante mediante una boccia a rubinetto, si lasciano scendere goccia a goccia 100 g di ioduro di metile. si inizia ben presto una reazione assai viva, la quale si modera immergendo di tanto in tanto il pallone in un bagno di acqua fredda. Quando tutto lo ioduro di metile è stato introdotto si completa la reazione riscaldando leggermente il bagno maria sino a che tutto il magnesio ha reagito; si ha così una soluzione eterea di ioduro di metilmagnesio CH₃-Mg-I: dopo raffreddamento si

immerge il pallone in una miscela di ghiaccio pesto e sale e si lasciano cadere goccia a goccia, sempre dall'alto del refrigerante, 35 g di acetone puro e anidro. Ogni sua goccia cadendo provoca una reazione molto energica, accompagnata da un sibilo e che conduce alla formazione del prodotto di addizione:



il quale è solido e bianco. Quando tutto l'acetone è stato versato si lascia a riposo per 12 ore alla temperatura ordinaria poi si aggiungono, sempre dall'alto del refrigerante, poco a poco circa 100 cm³ di acido solforico al 20% sino ad avere un liquido limpido. Si decanta la soluzione eterea e si distilla la soluzione acquosa raccogliendo circa 250 cm³ di distillato il quale contiene il trimetil-carbinolo formatosi secondo la reazione:



Il liquido si satura di carbonato potassico poi si estrae per 3 volte con etere solforico impiegandone 300 cm³ in complesso. Gli estratti eteri riuniti si distillano in un palloncino unito ad un rettificatore e quando l'etere solforico è tutto allontanato si fa bollire il residuo per due ore con 10 g di idrossido di bario puro in un palloncino con refrigerante a ricadere per decomporre l'idrato di trimetil-carbinolo, successivamente si distilla l'alcol raccogliendo la frazione che passa a 81°-83°. per raffreddamento l'alcol butilico terziario cristallizza in aghetti bianchi, d'odore mentaceo, fusibili a 25°, molto solubili in acqua.

29. Alcol cetilico

L'alcol esadecilico normale C₁₆H₃₃OH, più noto con il nome di alcol cetilico, si può ricavare dallo spermaceti¹, dove è contenuto allo stato di palmitato (cetina). Si riscaldano per più ore a fiamma diretta su cartone di amianto² in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, 40 g di spermaceti, 20 g di potassa caustica, 100 cm³ di alcol 95° ed altrettanto di xilene (senza questo idrocarburo il riscaldamento dovrebbe essere prolungato per più di 24 ore). Quando la saponificazione è terminata si versa il liquido caldo in 600-800 cm³ di acqua addizionata di un eccesso di cloruro di calcio; l'alcol cetilico si separa allo stato solido assieme ai sali di calcio degli acidi grassi presenti negli spermaceti. Si raccoglie il precipitato sopra un filtro di tela, lo si lava con acqua, lo si sprema, lo si fa essiccare completamente e dopo polverizzazione lo si estrae con etere solforico, il quale porta in soluzione il solo alcol cetilico. Si distilla poi l'etere sul bagno maria, si riprende il residuo con un po' di alcol bollente, si aggiunge un pizzico di carbone animale per fissare le sostanze coloranti, si filtra a caldo e si lascia in riposo. L'alcol cetilico per raffreddamento si depona in lamelle bianche, fondenti a 49,5°.

30. Alcol allilico

Corrisponde alla formula CH₂=CH-CH₂-OH e si ottiene riscaldando la glicerina con acido ossalico. Questo acido si decompone dapprima in anidride carbonica ed acido formico:



il quale reagisce con la glicerina dando l'estere monoformico della glicerina o monoformina:



¹ Sostanza oleosa ricavata dalle ghiandole di alcuni cetacei.

² L'amianto è un materiale altamente cancerogeno e quindi non più usato, al suo posto si impiegano retine ceramiche.

che sotto l'azione del calore si decompone in alcol allilico, anidride carbonica e acqua:



In una storta tubulata della capacità di 500 cm³ si introducono 250 g di glicerina concentrata e 65 g di acido ossalico cristallizzato; si chiude la tubatura con un tappo attraversato da un termometro il cui bulbo deve pescare nel liquido e si collega la storta ad un tubo di vetro che si fa penetrare in un palloncino mantenuto freddo mediante un getto continuo di acqua. Si riscalda elevando progressivamente la temperatura. Quando si raggiungono i 130° comincia ad aversi uno sviluppo di gas ed a raccogliersi nel palloncino un liquido formato principalmente da acido formico, il quale proviene dalla parziale idrolisi della monoformina. Allorchè la temperatura del bagno ha raggiunto i 195° si cambia il palloncino con un altro onde raccogliere l'alcol allilico, il quale comincia a prodursi verso i 210°. Si interrompe il riscaldamento quando cessa lo sviluppo dei gas. Il distillato si sottopone ad una rettificazione raccogliendo la frazione che passa attorno a 105°, alla quale si aggiunge carbonato potassico solido sino a saturazione; l'alcol allilico si separa e lo si allontana mediante un imbuto a rubinetto. Lo si lascia per almeno 24 ore a contatto di un po' di potassa caustica in pezzetti (onde polimerizzare l'acroleina presente), poi si esporta il liquido bruno alcalino raccolto sul fondo e si distilla nuovamente l'alcol allilico, raccogliendo la frazione bollente fra 91° e 97°. Ripetendo il trattamento con la potassa caustica solida e la distillazione si arriva all'alcol allilico puro, il quale bolle a 97°.

La glicerina inalterata che è rimasta nella storta fornisce dell'altro alcol allilico se la si riscalda nuovamente con 45-50 g di acido ossalico cristallizzato.

31. Glicole etilenico

I. Il glicole etilenico (etandiolo) CH₂OH.CH₂OH si ottiene in laboratorio saponificando il bromuro di etilene (vedi n. 17) con una soluzione di carbonato potassico:



Si riscaldano all'ebollizione per 10-12 ore 94 g di bromuro di etilene con 70 g di carbonato potassico e 500 cm³ di acqua in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere e contenente dei bastoncini o delle perle di vetro onde rendere l'ebollizione più regolare. Quando il bromuro di etilene si è trasformato totalmente si concentra nel vuoto a 45°-50° sino a residuo quasi secco, il quale si riprende due volte con alcol assoluto. La soluzione alcolica di glicole etilenico è nuovamente concentrata nel vuoto ed il residuo è sottoposto alla distillazione frazionata sotto la pressione ordinaria; si raccoglie a parte la frazione che passa tra 190° e 200°. Il rendimento è poco elevato.

II. Si può anche procedere alla saponificazione della cloridrina etilenica (vedi n. 161) riscaldandola semplicemente in un apparecchio a ricadere con una soluzione diluita di soda caustica; dalla soluzione acquosa il glicole etilenico è ricavato nel modo sopraindicato. Anche con questo metodo la resa è debole a cagione della formazione contemporanea di altri prodotti (ossido di etilene, cloruro di vinile, ecc.).

32. Glicerina

La glicerina (glicerolo, propantriolo) C₃H₅(OH)₃ si ricava per saponificazione delle sostanze grasse che ne contengono circa il 10%; la sua preparazione in piccolo conduce ad un prodotto non molto puro e ad una resa mediocre.

I. La saponificazione può essere effettuata con ossido di piombo. In una capsula di porcellana o di ferro smaltato si portano all'ebollizione 100 g di una sostanza grassa (sego, strutto, olio di oliva o di semi, ecc.), ed altrettanto di acqua, si aggiungono 50 g di litargirio in polvere fina e si continua a far bollire, agitando e sostituendo l'acqua che evapora, sino a che l'ossido di piombo ha reagito e il sapone ha preso un colore bianco giallognolo uniforme. Si lascia raffreddare, si scola l'acqua che contiene la glicerina disciolta e la si sottopone a una corrente di idrogeno solforato allo scopo di precipitare le piccole quantità di composti di piombo passate in soluzione: dopo filtrazione del solfuro di piombo si evapora il filtrato su bagno maria ad una temperatura non superiore a 80°-85° onde evitare perdite sensibili per volatilizzazione.

II. La saponificazione delle sostanze grasse può venire effettuata con soda o potassa caustica estraendo poi la glicerina con acetone. In questo caso si riscaldano in capsula di porcellana su bagno maria 100 g della sostanza grassa con circa 70 g di potassa caustica al 50% e 100-150 cm³ di alcol di 95° (rende più rapida la saponificazione), agitando di continuo. Quando il sapone è omogeneo lo si scioglie nella quantità necessaria di acqua bollente e lo si decompone con un leggero eccesso di acido cloridrico o solforico diluito, riscaldando sino a che gli acidi grassi liberati si sono raccolti in uno strato oleoso limpido. Per decantazione o mediante un imbuto a rubinetto si separa il liquido acquoso, lo si addiziona di carbonato potassico solido sino a reazione debolmente alcalina e lo si concentra a bagno maria riducendolo a piccolo volume. Il liquido è allora impastato con una miscela di sabbia silicea lavata e calcinata e di solfato sodico anidro (calcinato di recente e polverizzato) in modo da ottenere una massa quasi solida, la quale si estrae con acetone anidro (disidratato per contatto con carbonato potassico calcinato). Poiché l'acetone intacca il sughero e la gomma elastica si deve impiegare un estrattore le cui congiunzioni siano in vetro smerigliato. Si prolunga l'estrazione per circa 2 ore, poi si distilla la soluzione acetonica su bagno maria ed il residuo, formato da glicerina greggia, si purifica per distillazione nel vuoto.

33. Pentaeritrite

Questo alcol tetraossidrilico C(CH₂OH)₄ considerato come il tetra-idrossi-tetrametil-metano, si prepara facendo agire aldeide acetica con aldeide formica in presenza di un idrossido alcalino od alcalinoterroso:



Si mescolano 63 g di aldeide acetica con 560 g di formalina al 40% e 105 cm³ di acqua, si aggiungono poco a poco 5 g di calce e si riscalda a 60°-65° per 45 minuti circa, agitando; dopo raffreddamento si precipita la calce con la quantità occorrente di carbonato sodico, si filtra e si evapora il filtrato nel vuoto sino a cristallizzazione. Il prodotto greggio è sciolto in circa il suo peso di acqua bollente e lasciato cristallizzare; si hanno cristalli bianchi fondenti a 233°.

34. Mannite

La mannite o zucchero di manna si isola dalla manna¹ dei frassini siciliani procedendo nel modo seguente. Si riscaldano ad esempio 100 g di manna in piccoli pezzi (manna in sorte) con circa uguale quantità di acqua, si aggiunge alla soluzione bollente un po' di acqua albuminosa ottenuta sciogliendo a freddo in acqua dell'albumine fresco di ova; l'albumina coagulando per effetto del calore agglomera la maggior parte delle impurità. Si filtra a caldo; dalla soluzione limpida la mannite si depone per raffreddamento in una massa cristallina bianca, che viene separata dalle acque madri, sciolta nuovamente in poco più della metà del suo peso in acqua bollente. Si aggiunge alla soluzione un po' di nero animale lavato, si fa ancora bollire per alcuni minuti, poi si filtra a

¹ Succo zuccherino che si ricava dal fusto del *Fraxinus Ornus* od orniello.

caldo e si lascia raffreddare; si raccoglie così la mannite in cristalli di bel colore bianco. Le acque madri forniscono per concentrazione su bagno maria una nuova quantità di mannite, ma meno pura.

35. Sorbite

Questo stereoisomero della mannite $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})\text{CH}_2\text{OH}$ si prepara per riduzione del glucosio mediante amalgama di sodio. Si sciolgono ad esempio 30 g di glucosio puro in circa 300 cm^3 di acqua, si pone la soluzione in un flacone di vetro della capacità di circa 700 cm^3 , che si chiude con un buon tappo e si aggiungono nel tempo di 10-12 ore a porzioni di 50 g per volta da 600 a 800 g di amalgama di sodio a 2,5%, avendo cura di agitare a lungo la miscela ad ogni aggiunta e di mantenere questa allo stato neutro mediante addizioni ripetute di acido solforico diluito. La temperatura non deve superare i 25° . Quando sono stati introdotti più di 600 g dell'amalgama si controlla prima dell'aggiunta della nuova porzione di amalgama la trasformazione del glucosio, osservando se alcune gocce del liquido riducono ancora all'ebollizione il reattivo di Fehling¹. La reazione è praticamente terminata quando occorrono almeno 5 gocce della soluzione per ridurre una goccia di reattivo. Si separa allora il mercurio, si neutralizza esattamente la soluzione con acido solforico diluito e la si concentra su bagno maria sino a che il suo volume è ridotto a circa 100 cm^3 . La si filtra, si distilla l'alcol per recuperarlo e si spinge la concentrazione del residuo sino a consistenza sciropposa.

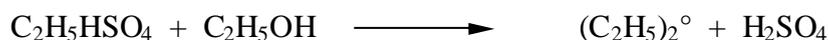
La purificazione della sorbite contenuta nello sciroppo si fa passando per la dibenzalsorbite. A tale scopo si mescola lo sciroppo con circa 380 cm^3 di acido solforico al 50%, si aggiungono 30 g di aldeide benzoica, si agita energeticamente e si abbandona al riposo per 24 ore, durante le quali di tanto in tanto si rimescola. Alla fine si diluisce con un po' di acqua la massa pastosa di dibenzalsorbite, la si filtra alla pompa e la si lava prima con acqua fredda, poi con etere solforico sino a che è neutra e l'odore dell'aldeide benzoica è scomparso. Si procede allora alla idrolisi della dibenzalsorbite facendola bollire per 45' in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere con 5 volte il suo peso di acido solforico diluito al 5%. dopo raffreddamento si estrae l'aldeide benzoica messa in libertà mediante etere solforico, si neutralizza il liquido acquoso con acqua di barite, il cui eccesso eventualmente si allontana facendo gorgogliare nello stesso liquido non filtrato una corrente di anidride carbonica. Si separa per filtrazione il precipitato e si concentra il filtrato su bagno maria sino a consistenza sciropposa. Aggiungendo allo sciroppo, tenuto in ambiente freddo, alcuni cristallini di sorbite che fanno da «germe» ed eventualmente anche alcune gocce di alcol, si ottiene la sorbite allo stato di massa cristallina bianca. La si purifica facendola cristallizzare dall'alcol di 90° bollente.

36. Etere solforico

I. L'etere solforico $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ chiamato anche etere etilico od etere ordinario, si ottiene disidratando parzialmente l'alcol etilico per riscaldamento con acido solforico; si forma in un primo tempo del solfato acido di etile (acido etil-slforico):



che reagisce con l'eccesso di alcol dando origine all'etere etilico e rigenerando l'acido solforico:



Si prende un pallone da un L e b si chiude con un buon tappo di sughero portante tre fori: si fa passare in uno un termometro, nel secondo un tubo di vetro che giunge sino al fondo del pallone ed

¹ Reattivo formato da solfato rameico complessato con tartrato di sodio in ambiente fortemente basico.

è unito in alto mediante un pezzo di gomma ed una bottiglia di Mariotte¹ contenente dell'alcol di 95° (la comunicazione è fatta attraverso un rubinetto che permette di regolare la discesa dell'alcol); nel terzo foro si fa passare un tubo a collo d'oca che si unisce ad un refrigerante di Liebig discendente piuttosto lungo e raffreddato con una abbondante corrente d'acqua. L'estremità libera del refrigerante si unisce ad un tubo di vetro che penetra nel recipiente destinato a raccogliere l'etere. Poiché questo volatilizza facilmente ed i suoi vapori sono molto infiammabili è bene separare il recipiente raccogliitore dalla fiamma posta sotto il pallone mediante uno schermo di cartone di amianto².

Si introducono nel pallone 90 cm³ di alcol etilico di 95°, si aggiungono con precauzione 100 cm³ di acido solforico concentrato, si chiude bene il tappo (lo si può impermeabilizzare con un po' di collodio dopo averlo messo a posto) e si riscalda a fiamma diretta o meglio con un bagno di sabbia. Appena il termometro segna 130° si lascia cadere dalla bottiglia di Mariotte l'alcol goccia a goccia regolando l'afflusso ed il riscaldamento in modo che la temperatura si mantenga fra i 130° e 140° ed il volume del liquido nel pallone rimanga presso a poco costante. Quando sono stati impiegati 400-500 cm³ di alcol si interrompe la distillazione. Si versa il distillato in una boccia separatrice, lo si lava con una soluzione diluita di soda caustica, poi con acqua; lo strato di etere è successivamente essiccato per distillazione su bagno maria.

II. La principale impurità dell'etere solforico commerciale è l'alcol etilico, la cui eliminazione completa non è facile. Il procedimento migliore per allontanarlo è il seguente: in una boccia separatrice si agitano 100 cm³ di etere solforico con 25 cm³ di acido solforico al 50% freddo (ottenuto aggiungendo 400 cm³ di acido solforico a 66 Bé a 350 cm³ di acqua); si ripete più volte il trattamento con nuove porzioni dell'acido. Le diverse soluzioni solforiche sono riunite ed addizionate del loro volume di acqua, la quale determina la separazione di una certa quantità di etere. Questo è separato ed aggiunto al prodotto principale. La miscela è agitata con 0,5% di soda Solvay³ sciolta in un po' di acqua, lasciata in riposo per circa 12 ore; l'etere nuovamente separato è addizionato di una piccola quantità di sodio metallico in fili, il quale decompone l'acqua e l'alcol presenti. Quando cessa lo sviluppo dell'idrogeno ed i filamenti di sodio rimangono brillanti l'operazione è terminata. L'etere così depurato e reso anidro si conserva su sodio.

37. Solfuro di allile

I. Il solfuro di allile (C₂H₅)₂S è il principale costituente dell'essenza di aglio. Si prendono alcuni bulbi di aglio, si sminuzzano e si distillano con acqua; le prime porzioni del distillato contengono l'olio essenziale (resa 0,2-0,3%), che si separa per riposo dopo aver saturato di sale il liquido acquoso. Si asciuga l'essenza su cloruro di calcio fuso, la si addiziona di alcuni pezzetti di potassio o di sodio e quando cessa lo sviluppo di gas si distilla nuovamente (a bagno di olio minerale) raccogliendo la porzione che passa verso i 140°.

II. Si può ottenerlo anche aggiungendo goccia a goccia del ioduro di allile (vedi n. 21) ad una soluzione di solfuro sodico:



Quando tutto lo ioduro allilico ha reagito si aggiunge dell'acqua fredda per cui il solfuro di allile si separa come olio giallastro che si allontana e si purifica per distillazione.

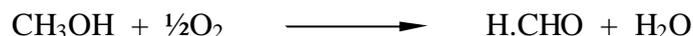
38. Aldeide formica

¹ Bottiglia con due aperture nella parte superiore.

² Materiale non più reperibile perché si è rivelato essere cancerogeno.

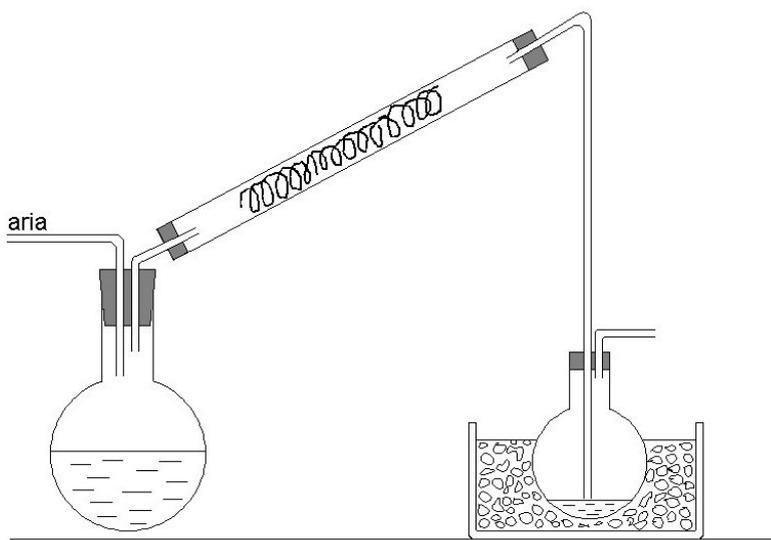
³ Carbonato di sodio

L'aldeide formica o formaldeide H.CHO si ottiene, come è noto, per ossidazione dell'alcol metilico:



L'ossidazione viene realizzata mediante l'ossigeno atmosferico in presenza di alcuni metalli che funzionano da catalizzatori, principalmente rame o argento. Si impiega di solito una reticella finissima di rame avvolta su sé stessa in modo da formare una specie di bastoncino lungo almeno 3-4 cm oppure uno strato di 4-5 cm di amianto ramato, il quale viene preparato impregnando dell'amianto cardato con una soluzione concentrata di acetato di rame, asciugandolo all'aria od in una stufa e poi calcinandolo per decomporre il sale rameico in ossido; questo viene poi ridotto in rame metallico attivo dai vapori di alcol metilico nei primi istanti della preparazione dell'aldeide. L'apparecchio adoperato è costituito da un pallone da 500 cm^3 posto sopra un bagno maria e chiuso con un tappo di sughero biforato; in uno dei fori passa un tubo aperto piegato ad angolo retto, che arriva sino al fondo del pallone ed è unito ad una boccia di lavaggio contenente un po' d'acqua; nell'altro foro passa invece un semplice tubo di vetro piegato a gomito che si unisce mediante un pezzo di tubo di gomma ad un grosso tubo di vetro lungo 25-30 cm disposto inclinatamente verso l'alto e contenente nella parte centrale la reticella di rame oppure lo strato di amianto ramato.

L'estremità opposta di questo tubo è unita ad un altro tubo pescante sino al fondo in un palloncino da 200 cm^3 immerso in acqua raffreddata con ghiaccio, chiuso da un tappo a due fori; nell'altro foro passa un tubo che collega il palloncino ad una boccia di lavaggio contenente un po' di acqua ed unito a sua volta ad una comune pompa ad acqua destinata a produrre il richiamo d'aria; questa penetra nella prima boccia di lavaggio, poi nel pallone da 500 cm^3 e deve essere piuttosto abbondante. Una volta preparato l'apparecchio, si introducono nel primo pallone circa 200 cm^3 di alcol metilico concentrato e facendo passare la corrente di aria si riscalda l'acqua del bagno maria a $45^\circ\text{-}48^\circ$, portando con l'aiuto di un buon becco Bunsen la massa catalitica al rosso scuro. Si inizia ben presto l'ossidazione dei vapori di alcol metilico trascinati dalla corrente d'aria e poiché l'ossidazione è accompagnata da sviluppo di calore si cessa di riscaldare il catalizzatore e si regola la corrente di aria in modo che questo si mantenga ad una temperatura di $450^\circ\text{-}500^\circ$ allo scopo di evitare che si produca la reazione distruttiva:



L'aldeide formica si condensa assieme all'acqua formatasi nella ossidazione ed all'alcol metilico inalterato nel palloncino raffreddato, mentre quella non condensata è trattenuta dall'acqua della successiva boccia di lavaggio. Mediante una rettificazione del liquido condensato si riesce ad allontanare la maggior parte dell'alcol metilico e quindi ad ottenere una soluzione acquosa più concentrata di aldeide formica.

39. Triossimetilene

Questo prodotto indicato anche con il nome di paraformaldeide ed al quale si attribuisce la formula $(\text{CH}_2\text{O})_3$, mentre è formato da una miscela di diversi polimetilenglicoli, si ottiene evaporando della formalina commerciale (soluzione acquosa al 40% di aldeide formica); l'evaporazione va fatta a bassa temperatura e preferibilmente nel vuoto. Il prodotto solido bianco che si produce è raccolto, lavato con acqua ed asciugato all'aria. Se la formalina del commercio è assai acida conviene neutralizzarla prima di procedere alla sua evaporazione.

40. Esametilentetrammina

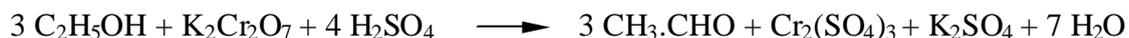
la preparazione di questo composto, adoperato in medicina con il nome di urotropina ed al quale corrisponde la formula greggia $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, si basa sulla reazione fra l'ammoniaca e l'aldeide formica:



Si satura con ammoniaca gassosa pura, inviata lentamente, della formalina commerciale mantenendo la temperatura sotto i 25° con l'immergere il recipiente in un bagno di acqua fredda corrente. Il liquido saturato viene poi agitato a lungo con nero animale, filtrato ed evaporato a pressione ridotta non oltre i 40° sino a cristallizzazione, aggiungendo di tanto in tanto, ad esempio ogni mezzora, alcuni cm^3 di idrossido di ammonio per compensare l'ammoniaca che si libera. Dopo raffreddamento si raccoglie la poltiglia cristallina, la si lava prima con una soluzione molto diluita di ammoniaca, poi con un po' di acqua e si asciuga non oltre i 50° .

41. Aldeide acetica

I. L'aldeide acetica od etilica $\text{CH}_3.\text{CHO}$ si prepara nei laboratori chimici per ossidazione dell'alcol etilico mediante bicromato potassico e acido solforico (miscela solfocromica):



Si pongono 200 g di bicromato potassico polverizzato e 600 cm^3 di acqua in un pallone della capacità di circa 2 L portante un tappo attraversato da due tubi: uno ad imbuto che giunge sino al fondo del recipiente, l'altro piegato a collo di oca e collegato ad un lungo refrigerante discendente ben raffreddato, la cui estremità penetra nel collo di un palloncino raccoglitore che si mantiene immerso in un bagno di acqua ghiacciata. Si prepara a parte con le normali precauzioni una miscela di 200 g di alcol etilico di 95° e 270 g di acido solforico concentrato e quando è fredda la si lascia colare molto lentamente nel pallone agitando questo di tanto in tanto. La miscela si riscalda da sé, si colora in verde, mentre nel palloncino raffreddato si condensa l'aldeide acetica assieme ad una certa quantità di acqua e di alcol inalterato. Si regola l'introduzione della soluzione alcolica in modo da assicurare la totale condensazione dell'aldeide acetica, la quale è facilmente volatile. Verso la fine della reazione si riscalda leggermente per provocare la distillazione dell'aldeide trattenuta nel pallone.

Il liquido condensato si travasa in un palloncino unito ad un refrigerante ascendente la cui estremità superiore si collega ad un lungo tubo di vetro verticale pescante in una boccetta raffreddata con ghiaccio; si fa circolare nel refrigerante dell'acqua a 25° e si riscalda il palloncino a bagno maria. Mentre i vapori di acqua, di alcol e dei prodotti secondari si condensano nel refrigerante e ritornano nel palloncino, quelli dell'aldeide acetica si raccolgono allo stato liquido nella boccetta raffreddata.

II. Aldeide acetica pura si ottiene distillando l'aldeidato di ammonio (vedi n. 43) con acido solforico diluito:



L'aldeidato di ammonio viene riscaldato con 4,5 volte il suo peso di acido solforico al 33% su bagno maria; i vapori di aldeide sono fatti passare attraverso un tubo a bolle contenente della calce sodata e successivamente raccolti in un recipiente raffreddato mediante ghiaccio pesto e sale. L'aldeide acetica così ottenuta si secca su cloruro di calcio fuso e si ridistilla; bolle a 21°.

42. Metaldeide

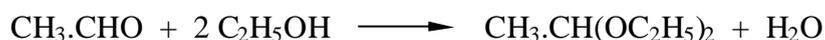
Questo polimero solido dell'aldeide acetica si ottiene facendo arrivare nell'aldeide acetica una piccola quantità di acido cloridrico gassoso, nel mentre si mantiene bassa la temperatura mediante una miscela frigorifera; per filtrazione si raccoglie la metaldeide formatasi mentre nel filtrato rimane la paraldeide.

43. Aldeidato ammonico

L'aldeidato ammonico od ammonaldeide $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{NH}_2$ deriva dalla combinazione dell'aldeide acetica con l'ammoniaca. All'aldeide acetica greggia ottenuta come è detto al n.41I, si aggiungono 3-4 volumi di etere solforico e dopo aver posto la miscela in ghiaccio pesto vi si fa gorgogliare una corrente di ammoniaca essiccato per passaggio su calce viva. L'aldeidato di ammonio si depone in cristalli incolori che si raccolgono su un filtro alla pompa, si lavano con etere solforico anidro e si asciugano fra fogli di carta da filtro. L'etere tiene in soluzione dei prodotti secondari.

44. Acetale

L'acetale ordinario $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, che è l'etere dietilico del glicole metilenico, si prepara provocando la combinazione di una molecola di aldeide acetica con due molecole di alcol etilico:



Si fa ad es. assorbire dell'acido cloridrico gassoso e secco in 80 g di alcol assoluto sino a saturazione e si aggiungono poscia 20 g di aldeide acetica; la miscela si lascia per circa 24 ore in un ambiente fresco, poi si addiziona di 100 cm³ di acqua, si neutralizza con la quantità necessaria di carbonato potassico solido, che si introduce a piccole porzioni agitando. Si estrae l'acetale formatosi con etere solforico; dopo distillazione dell'etere a bagno maria si distilla il liquido rimasto raccogliendo la frazione che passa a 104°-105°.

45. Aldeide tricloroacetica

I. L'aldeide tricloroacetica $\text{CCl}_3.\text{CHO}$, chiamata comunemente cloralio, si ottiene facendo passare una lenta corrente di cloro su alcol etilico; la reazione molto complessa può venir rappresentata dalla equazione:



Si introduce dell'alcol di 95°-96° in un pallone collocato sopra un bagno maria e collegato ad un refrigerante verticale mediante un tappo biforcuto; nell'altro foro si fa passare il tubo adduttore del cloro mentre l'estremità libera del refrigerante si unisce ad un tubo di vetro che termina nel camino della cappa di tiraggio, in modo da disperdere rapidamente l'acido cloridrico e gli altri derivati clorurati che si producono nella reazione e non sono condensati. Il cloro è fatto gorgogliare dapprima a freddo, ma quando l'assorbimento rallenta si riscalda il bagno maria elevando poco a

poco la temperatura sino a raggiungere quella dell'ebollizione. Quando il cloro cessa di reagire si versa poco a poco un doppio volume di acido solforico diluito, il quale decompone il così detto cloralio $CCl_3CH(OC_2H_5)OH$, che è l'etere monoetilico dell' "idrato di cloralio"

$CCl_3CH(OH_2)$. Si sostituisce il refrigerante verticale con uno discendente e si distilla con precauzione, raccogliendo a parte la frazione che passa verso $90^\circ-100^\circ$, la quale contiene l'aldeide tricloroacetica. La si purifica sottoponendola ad una nuova distillazione su alcuni frammenti di calce viva, la quale trattiene le piccole quantità di acidi presenti; il prodotto puro bolle a 98° .

II. L' "idrato di cloralio", che si può rappresentare anche con la formula $CCl_3.CHO.H_2O$ si ottiene aggiungendo 12,25 g di acqua a 100 g di cloralio; si sviluppa una notevole quantità di calore e per raffreddamento si ottiene una massa cristallina incolore, la quale si purifica per cristallizzazione dalla sua soluzione in solfuro di carbonio od in cloroformio.

46. Aldeide etilica

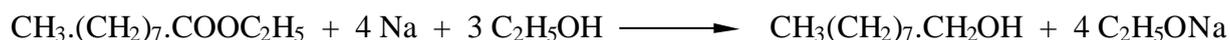
I. L'aldeide etilica (enantilica od enantolo) $CH_3.(CH_2)_5.CHO$ accompagna l'acido undecilenico che si forma nella distillazione dell'olio di ricino (vedi n. 87). Dall'acido undecilenico greggio si separa l'aldeide per distillazione frazionata oppure per lavaggio ripetuto con una soluzione di soda caustica, seguito da essiccamento del residuo su cloruro di calcio e poi da rettificazione. Bolle a 151° .

II. Un altro metodo consiste nel decomporre l'etere metilico dell'acido ricinoleico. A tale scopo si riscaldano per alcune ore in apparecchio a ricadere 185 g di olio di ricino con 240 g di alcol metilico assoluto nel quale è stato fatto assorbire circa 1% di acido cloridrico anidro; dopo lavaggio con acqua alcalina si distilla sotto un vuoto di 11 mm. raccogliendo la frazione che bolle a $225^\circ-227^\circ$, la quale è costituita principalmente da ricinoleato di metile. Sottoponendola alla distillazione alla pressione ordinaria si ottiene circa il 20% di aldeide etilica e 40% di undecilato di metile; l'enantolo si isola provocando la formazione del composto di addizione con il bisolfito sodico e poi decomponendolo con acido solforico diluito.

47. Aldeide nonilica

L'aldeide nonilica $CH_3.(CH_2)_7.CHO$, adoperata in profumeria ove è di solito indicata con il nome di aldeide C_9 , si ottiene partendo dall'acido pelagico (vedi n. 82) passando per l'alcol nonilico. Si trasforma dapprima l'acido pelagico nel suo estere etilico riscaldando per 10 ore sopra un bagno maria in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 125 g di acido pelargonico con 160 g di alcol assoluto e 12,5 g di acido solforico a $66^\circ B^e$. Dopo questo tempo si lascia raffreddare e si aggiunge un eccesso di acqua, la quale determina la formazione di due strati liquidi: l'inferiore è una soluzione acquosa di acido solforico e di alcol etilico inalterato, mentre quello superiore, oleoso e giallognolo contiene il pelargonato di etile. Lo si separa, lo si lava con acqua e dopo averlo asciugato su solfato di sodio anidro, lo si rettifica sotto un vuoto di 10 mm. raccogliendo da parte la frazione che passa fra 100° e 110° .

Il pelargonato di etile viene ora ridotto in alcol nonilico per trattamento con sodio ed alcol anidro:



A tale scopo lo si scioglie in alcol assoluto (ben disidratato per distillazione su sodio o calcio metallico) avendo cura di impiegare un recipiente asciutto, essendo dannosa anche una traccia di umidità. In un pallone riscaldato in bagno di olio ed unito ad un buon refrigerante verticale si pongono 110 g di sodio metallico, si porta la temperatura a 120° e si introduce poco a poco la soluzione di 70 g di pelargonato di etile in 600 cm^3 di alcol assoluto. Si determina una reazione violenta accompagnata da sviluppo di calore, la quale va moderata distanziando sufficientemente l'introduzione della soluzione alcolica. Quando la reazione si è calmata si continua a riscaldare per

circa un'ora, poi dopo raffreddamento si aggiunge dell'alcol diluito e successivamente quando si è certi che tutto il sodio è stato trasformato si introduce nel pallone dell'acqua. Si distilla in seguito in corrente di vapore raccogliendo da parte il liquido oleoso che passa assieme all'acqua; al termine della distillazione si estrae tale liquido con etere solforico, si asciuga l'estratto etero con solfato di sodio anidro, si allontana l'etere e si rettifica l'alcol nonilico residuario distillandolo nel vuoto: bolle a 112°-113° sotto 10 mm. Il residuo della distillazione, fatto bollire con acido cloridrico o solforico diluito, fornisce ancora dell'alcol nonilico, ma meno puro.

Per trasformarlo nell'aldeide corrispondente si può ossidarla con la miscela di bicromato potassico ed acido solforico, ma è meglio disidrogenarlo per riscaldamento su rame ridotto. La massa catalitica viene preparata nel modo seguente: si precipita una soluzione di nitrato di rame con soda caustica e dopo ebollizione si raccoglie il precipitato nero di ossido rameico, lo si lava con acqua bollente sino a neutralità e quando è ben gocciolato lo si distribuisce in strato sottile sopra dei pezzi di reticella di rame che successivamente vengono arrotolati a forma di cilindretti non molto serrati. Essi sono introdotti in un tubo di vetro poco fusibile lungo circa 80 cm., il quale è riscaldato a 300° mentre vi si fa passare una corrente di idrogeno puro e secco; l'ossido rameico è così ridotto in rame metallico poroso dotato di attività catalitica elevata. Dopo 6-8 ore la riduzione è completa e si lascia raffreddare sempre facendo passare l'idrogeno.

Si unisce poi questo tubo, tenuto alquanto inclinato verso l'alto, per l'estremità inferiore ad un palloncino di vetro contenente l'alcol nonilico e per l'altra estremità con una piccola colonna di frazionamento riempita di perline di vetro, la quale a sua volta è collegata ad un refrigerante e questo ad una pompa a vuoto. Mettendo in funzione la pompa, quando la pressione è scesa a 3-5 mm. si riscalda l'alcol nonilico alla ebollizione ed il tubo contenente il catalizzatore a 240°; i vapori di alcol passano attraverso il rame ridotto si trasformano in aldeide nonilica, la quale si condensa nel refrigerante mentre l'alcol che sfugge alla deidrogenazione si condensa nella colonna di frazionamento e ricade nel tubo di catalisi. L'aldeide si purifica poi distillandola nel vuoto: bolle a 81° sotto 14 mm.

48. Aldeide acrilica

L'aldeide acrilica od acroleina $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CHO}$ si ottiene disidratando la glicerina:



Si riscaldano su bagno di sabbia in una storta di vetro unita ad un refrigerante discendente ad es. 200 cm³ di glicerina concentrata (28°Bè) con 15-20 g di bisolfato potassico; il distillato si rettifica raccogliendo la frazione che bolle attorno a 52°. Poiché l'acroleina è dotata di proprietà lacrimogene la sua preparazione va effettuata sotto la cappa con le massime cautele.

49. Gliossale

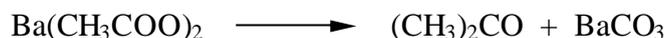
I. L'aldeide ossalica o gliossale $\text{CHO}.\text{CHO}$ si ottiene ossidando l'aldeide acetica con vapori nitrosi. Si mescolano 25 g di paraldeide con 25 cm³ di acqua, si aggiungono 20 cm³ di acido nitrico della densità 1,4 e poi un cm³ di acido nitrico fumante, si lascia in riposo alla temperatura ordinaria per alcuni giorni sino a che la miscela è diventata omogenea ed incolore. Si concentra allora sino a sciroppo, si neutralizza con carbonato di calcio e si addiziona di acetato di piombo per precipitare gli acidi gliossilico e glicolico formati contemporaneamente. Dopo filtrazione si tratta il liquido con acido ossalico onde allontanare il calcio e parte del piombo, si precipita la rimanente quantità di piombo con idrogeno solforato, si torna a filtrare e si evapora sino a secchezza. Massa cristallina giallognola, deliquescente, bollente a 51°.

II. Una resa maggiore si raggiunge trattando il tetracloroetano simmetrico con acido solforico fumante in presenza di una piccola quantità di solfato di rame o di mercurio; prende origine oltre all'acido clorosolfonico, il cosiddetto gliossalsolfato (estere solforico del gliossaldidrossido),

sostanza cristallina che viene decomposta dall'acqua in glicosale e acido solforico. Dopo allontanamento di questo con idrossido di bario, si evapora nel vuoto per ottenere la di aldeide.

50. Acetone

I. L'acetone o dimetilchetone $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ si ottiene decomponendo con il calore alcuni acetati metallici; quello di bario, la cui decomposizione avviene a temperatura poco elevata, si presta bene per una preparazione in piccolo:



cm^3 di acqua, si aggiungono 20 cm^3 di acido nitrico.

L'apparecchio necessario può essere una semplice storta in grés od in ghisa¹ che si unisce mediante un tubo di ferro ad un buon refrigerante discendente. Vi si introducono ad es. 100 g di acetato di bario ben essiccato e si riscalda fortemente; l'acetone si condensa nel refrigerante assieme ad una certa quantità di acqua e di prodotti empireumatici. Quando la distillazione è terminata si aggiunge al liquido un po' di carbonato sodico solido e si distilla a bagno maria per isolare l'acetone.

II. Acetone molto puro si può avere dal prodotto commerciale passando per la combinazione bisolfitica. A tale scopo si agita energicamente un volume di acetone con 3-4 volumi di soluzione di bisolfito sodico satura di anidride solforosa ed avente la densità 1,23 (27°Be); la miscela si riscalda da sé e lascia separare il composto di addizione $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{SO}_3\text{HNa}$. Lo si raccoglie, lo si lava con etere e poi lo si decompone con un leggero eccesso di soluzione di carbonato sodico; l'acetone messo in libertà si isola per distillazione su bagno maria e dopo essiccamento su cloruro di calcio fuso si rettifica raccogliendo ciò che passa a 56-56°,5.

51. Metilesilchetone

Questo composto $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ viene ottenuto decomponendo con il calore il sapone di olio di ricino. Ad es. si saponificano a caldo 95 g di olio di ricino con 24 g di soda caustica e 150 cm^3 di acqua, aggiungendo poco a poco l'olio alla soluzione alcalina. Quando il sapone si è formato lo si mescola con della sabbia silicea continuando a riscaldare sino a che la massa si presenta secca. La si introduce allora in una storta di ferro piuttosto grande poiché la massa rigonfia durante la reazione e si riscalda elevando progressivamente la temperatura. Il distillato contiene il metilesilchetone assieme ad alcol ottilico (metilesilcarbinolo), da cui si separa agitando il liquido con bisolfito sodico al 15%. Il prodotto di addizione si isola e si decompone con carbonato sodico per mettere in libertà il derivato chetonico.

52. Diacetile

Il di acetile o 2,3-butandione $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COCH}_3$ si prepara per azione dell'acido nitroso (nitrito di amile ed acido cloridrico) sul metiletilchetone, idrolizzando poi la monossima (isonitrosochetone) formatasi:



In un pallone chiuso da un tappo attraversato da un tubo di vetro che giunge sino al fondo e da un refrigerante ascendente si pongono 72 g di metiletilchetone, 200 cm^3 di etere e 30 cm^3 di una soluzione al 2% di acido cloridrico in alcol metilico. Si raffredda con ghiaccio e sale ed attraverso il tubo di vetro si fa gorgogliare una lenta corrente di nitrito sodico e 315 cm^3 di alcol di 95°. Il prodotto della reazione è versato in 200 g di soluzione di soda al 33%. Dopo aver aggiunto 150 g di

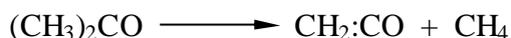
¹ Si prestano bene i recipienti adoperati per il trasporto del mercurio sostituendo il loro tappo a vite con un tubo di ferro piegato a gomito che si unisce mediante un giunto avvitato

ghiaccio, si agita per circa un'ora, si estrae ripetutamente con etere e si acidifica prudentemente con acido solforico diluito evitando che la temperatura sorpassi i 7°. Si filtra alla pompa, si lava leggermente e si fa fondere su bagno maria; si lascia raffreddare, si separa la monossima raccoltasi alla superficie e la si distilla nel vuoto.

Si introducono 50 g di monossima in 1200 cm³ di acqua, si aggiungono 85,4 g di nitrito sodico e poi 70 cm³ di acido solforico diluiti con 200 cm³ di acqua. Si lascia in riposo per alcuni giorni, si aggiunge una grande quantità di solfato sodico anidro e si distilla sino a che alcune gocce del distillato non si colorano più in bruno quando vengono riscaldate con soda. Il prodotto è essiccato su cloruro di calcio e rettificato nel vuoto eliminando le prime e le ultime frazioni. Il di acetile è un liquido giallo bollente a 87°-88°.

53. Chetene

Il chetene o cetene CH₂:CO, gas velenoso, si ottiene per decomposizione pirogenica dell'acetone:



conducendone i vapori su pietra pomice impregnata di anidride vanadica e posta in un tubo di vetro riscaldato a 650°-680°. La resa si aggira sul 10%.

54. Mononitrometano

Il mononitrometano CH₃NO₂ si ottiene per azione del nitrito di sodio sul monocloroacetato sodico:



Si prende un pallone da un L e b si chiude con un tappo a 3 fori in cui passano rispettivamente un tubo di vetro ricurvo unito ad un refrigerante discendente, un imbuto a rubinetto ed un tubo che arriva sino al fondo del pallone ed è collegato mediante un tubo di gomma ad una tromba ad acqua; nel tubo di gomma si applica una pinza di Mohr. L'estremità opposta del refrigerante si unisce ad un tubo di vetro che, attraverso un tappo biforcuto, penetra in un imbuto a corpo cilindrico portante un rubinetto; nell'altro foro si fa passare un tubo piegato due volte ad angolo retto e terminante in una beuta. In questo modo il nitrometano si separa dall'acqua trascinata, la quale attraverso il rubinetto cola in un recipiente sottostante.

Si sciolgono 100 g di acido monocloroacetico in 200 cm³ di acqua e si neutralizzano con circa 60 g di nitrito sodico sciolti in egual quantità di acqua e si introduce circa la quarta parte della miscela nel pallone, portandola alla ebollizione. La miscela rimanente si pone nell'imbuto a rubinetto e la si lascia colare nel pallone goccia a goccia evitando che la reazione diventi troppo vivace. Quando cessa la produzione del nitrometano si continua a far bollire ancora per qualche minuto mettendo in funzione la tromba ad acqua onde recuperare il prodotto trattenuto dall'acqua. Il liquido oleoso raccolto nella beuta si asciuga su cloruro di calcio e si purifica distillandolo sopra un po' di ossido mercurio. L'acqua condensata nel refrigerante e separata nell'imbuto cilindrico fornisce per distillazione una nuova quantità di mononitrometano.

55. Trinitrometano

Il trinitrometano o nitroformio CH(NO₂)₃ si ottiene per azione dell'acido nitrico sull'anidride acetica. In un pallone da 500 cm³ si introducono 31 g di acido nitrico della densità 1,3 e poi a piccole porzioni e sotto agitazione 30 g di anidride acetica, avendo cura che la temperatura non salga sopra 15°-20°. Quando tutta l'anidride è stata versata si lascia in riposo la miscela in un luogo fresco per circa una settimana, in seguito si separa lo strato oleoso che per raffreddamento sotto i

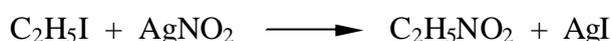
15° cristallizza. Si raccoglie il prodotto, lo si lava prima con acqua leggermente alcalinizzata, poi con acqua pura e lo si asciuga infine su cloruro di calcio.

56. Cloropicrina

Il tricloronitrometano CCl_3NO_2 , più noto con il nome di cloropicrina, si ottiene facendo sciogliere 30 g di acido picrico in 200 cm^3 di acqua ed aggiungendo 6 g di calce spenta fresca; si raffredda fortemente e si invia nel liquido una corrente di cloro. Dopo qualche tempo la temperatura si innalza repentinamente a 25°; si raffredda verso 10° e si continua a far passare il cloro per alcuni minuti onde trasformare le ultime tracce di acido picrico. Si isola poi la cloropicrina per distillazione in corrente di vapore e dopo averla asciugata su cloruro di calcio, si rettifica; bolle a 112°.

57. Nitroetano

Il mononitroetano $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ si ottiene facendo reagire in un pallone unito ad un buon refrigerante verticale 21 g di nitrito di argento con 17 g di ioduro di etile introdotto assai lentamente dall'alto del refrigerante. Quando la reazione:



è terminata si distilla a bagno maria e si rettifica il distillato raccogliendo la frazione che passa attorno a 113°.

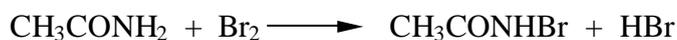
58. Monometilammina

I. La monometilammina CH_3NH_2 si può preparare trattando il ioduro od il bromuro di metile con ammoniacca:



L'idracido si addiziona però alla base organica formando il ioduro di monometilammonio $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HI}$. Per effettuare la preparazione si introducono in un flacone ad es. 100 cm^3 di ioduro di metile e 120-130 cm^3 di ammoniacca concentrata, e dopo averlo chiuso ed agitato per qualche tempo lo si lascia in riposo per alcuni giorni in un luogo fresco. Il ioduro di metile reagisce poco a poco e quando il liquido è omogeneo la reazione è terminata. Per liberare la base si distilla il liquido con un eccesso di soda caustica e si fanno gorgogliare i gas sviluppati (monometilammina, ammoniacca e piccole quantità di bi e trimetilammina) in acqua, ove essi si sciolgono. Si neutralizza la soluzione acquosa con acido solforico e si evapora sino a secco; il residuo si porta per qualche tempo a 105-110° in stufa, poi si polverizza e si esaurisce con alcol bollente, il quale scioglie i solfati della bi e della trimetilammina. Il residuo contiene quindi solfato di monometilammina e solfato di ammonio; lo si torna a distillare con soda caustica per mettere in libertà le due basi che si fanno gorgogliare in acqua acidulata con acido cloridrico. Si evapora a secco la soluzione acquosa, si secca il residuo in stufa a 105°-110° e lo si estrae con alcol assoluto bollente, il quale scioglie soltanto il cloruro di monometilammonio. Per distillazione dell'alcol si ottiene questo sale in piccole pagliette incolori, un po' deliquescenti. Riscaldato con soda caustica libera la base organica, la quale, come è noto, è un gas incolori, dall'odore di pesce guasto, che liquefa a -7°.

II. La monometilammina può anche venir ottenuta facendo agire bromo ed idrossido di potassio sopra l'acetammide; prende origine dapprima la monobromoacetammide:



che la potassa caustica decompone formando la metilammina:



Il metodo ha il vantaggio di non dare origine alle altre ammine polimetilate. Si introducono ad es. in un pallone da mezzo L 25 g di acetammide secca e 70 g (pari a 23 cm³) di bromo, poi si aggiunge poco a poco, raffreddando ed agitando, una soluzione di 40 g di potassa caustica in 400 cm³ di acqua arrestandone l'introduzione quando il liquido ha preso una colorazione gialla chiara persistente. A questo punto per trasformare la bromoacetammide nella metilammina si lascia cadere il liquido in una soluzione di 80 g di potassa caustica in 200 cm³ di acqua, portata a 70°-75°, badando che la temperatura non oltrepassi tale limite. Si continua a riscaldare sino a che il liquido è diventato limpido ed incolore, poi si distilla l'ammina formatasi (accompagnata da un po' di ammoniaca) facendola assorbire in acido cloridrico (circa 60 g di acido cloridrico concentrato e 40 cm³ di acqua). Si procede poi come è stato descritto al n. I alla separazione del cloruro di ammonio dal cloruro di monometilammonio ed alla successiva liberazione della base.

59. Trimetilammina

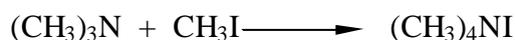
La trimetilammina (CH₃)₃N, gas incolore d'odore pronunciato di aringhe salate e di ammoniaca, che liquefa sotto 0° in un liquido bollente a 3,5°, si trova nelle salamoie di aringhe (da cui si ricava assieme all'ammoniaca per distillazione con calce), ma si prepara sottoponendo alla distillazione secca le vinacce ottenute nella distillazione dell'alcol dalle melasse di barbabietole fermentate, provenendo dalla decomposizione della betaina (vedi n. 135) che queste contengono. Avendo a disposizione tali vinacce si concentrano sino alla densità di 1,35-1,36 e poi si calcinano in una storta di ghisa facendo assorbire i prodotti gassosi in acido cloridrico diluito. La soluzione cloridrica è in seguito concentrata sino a che il suo punto di ebollizione ha raggiunto 145°; per raffreddamento si depone una certa quantità di cloruro di ammonio. Le acque madri ulteriormente concentrate sino a che bollono a 155°-156° forniscono per raffreddamento dei cristalli di cloruro di trimetilammonio (cloridrato di tetrametilammina) i quali riscaldati con soda caustica diluita liberano la base organica, che può essere liquefatta in un recipiente immerso in una miscela frigorifera. Dato il suo basso punto di liquefazione va conservata in tubo chiuso alla lampada.

60. Idrossido di tetrametilammonio

Per ottenere questa base quaternaria (CH₃)₄N.OH si aggiunge poco a poco la quantità teorica di ossido di argento precipitato di fresco ed ancora umido (si comporta come idrossido di argento) ad una soluzione di ioduro di tetrametilammonio (vedi n. seguente). Si filtra il precipitato di ioduro di argento e si evapora nel vuoto la soluzione sino a che per raffreddamento l'idrossido organico si separa in cristalli.

61. Ioduro di tetrametilammonio

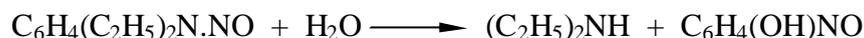
Si prepara questo prodotto aggiungendo ad una soluzione concentrata di 15 g di trimetilammina 30 g di ioduro di metile; la miscela si riscalda da sé ed abbandona dei cristalli di ioduro di tetrametilammonio:



Dopo raffreddamento si raccolgono, si lasciano per qualche tempo all'aria affinché perdino per evaporazione l'eccesso di trimetilammina e poi si fanno ricristallizzare sciogliendoli nella minor quantità possibile di acqua bollente.

62. Dietilammina

La dietilammina $(C_2H_5)_2NH$ si prepara (in modo analogo si ottiene la dimetilammina) decomponendo con una soluzione di soda caustica la paranitrosodietilanilina:



Si riscaldano in un palloncino unito ad un refrigerante discendente 10 g di paranitrosodietilanilina allo stato di cloridrato con 200 g di una soluzione di idrossido di sodio al 5%, in presenza di alcuni frammenti di pietra pomice aventi lo scopo di rendere regolare l'ebollizione. La base che distilla si raccoglie nell'acido cloridrico ove passa allo stato di cloruro di dietilammonio. Come residuo rimane nel pallone una soluzione alcalina di paranitrososfenolo.

La base libera, allo stato di liquido incolore, bollente a 65° , si isola dal sale ammonico per nuova distillazione su bagno maria con soda caustica.

63. Diazometano

Il procedimento più pratico in laboratorio per la preparazione del diazometano, a cui si può assegnare la formula aciclica $CH_2:N=N$ consiste nel decomporre la nitrosometilurea con potassa caustica concentrata. La reazione è rappresentata dalla equazione seguente:



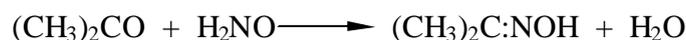
In un pallone da 250 cm^3 si introducono 100 cm^3 di etere solforico e 30 cm^3 di potassa caustica al 40% e, raffreddando con ghiaccio, si aggiungono poco a poco agitando 10 g di nitrosometilurea (vedi n. 206); dopo circa 2 ore la decomposizione è terminata e si ottiene una soluzione gialla contenente disciolto circa 2,8 g di diazometano, il quale, come è noto, alla temperatura ordinaria è allo stato gassoso, dotato di proprietà tossiche e suscettibile di esplodere per brusco riscaldamento.

64. Formaldossima

L'ossima dell'aldeide formica, composto della formula $H.CH:NOH$, si ottiene riscaldando 5 g di triossimetilene e 7 g di cloridrato di idrossilammina con 15 cm^3 di acqua sino a soluzione completa. Si estrae successivamente con etere e dopo aver asciugato la soluzione eterea con solfato di sodio anidro la si riscalda su bagno maria con la quantità calcolata di soda caustica in un pallone unito ad un refrigerante discendente; distilla dapprima l'etere poi verso 84° la formaldossima come liquido incolore, il quale si polimerizza rapidamente nel suo trimetro.

65. Acetossima

La chetossima dell'acetone o acetossima $CH_3.C(NO.H).CH_3$ si ottiene per azione dell'idrossilammina sopra l'acetone:



Si sciolgono ad es. 5 g di cloridrato di idrossilammina in 10 cm^3 di acqua, si aggiungono 3 g di soda caustica sciolti in poca acqua; si introduce la miscela in una boccia separatrice e la si addiziona di 6 g di acetone; dopo aver chiuso la boccia, si agita per alcuni minuti poi si lascia reagire per qualche ora agitando di tanto in tanto. Quando tutta l'idrossilammina ha reagito una porzione del liquido non deve più reagire con il reattivo di Feeling. Si estrae allora con etere, si separa lo strato etereo, lo

si asciuga su solfato di sodio anidro e dopo aver eliminato il solvente per distillazione su bagno maria si lascia raffreddare; l'acetossima si depona in cristalli aghiformi che fondono a circa 60°.

66. Dimetilgliossima

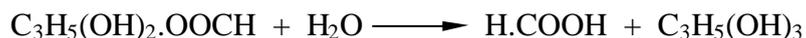
I. La diossina del di acetile, chiamata comunemente dimetilgliossima $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ si ottiene facendo reagire l'idrossilammina sopra l'isonitrosometilchetone (monossima del di acetile) risultante a sua volta dall'azione dell'acido nitroso sul metilchetone o sull'etere metilacetilacetico. La preparazione avviene facilmente se viene condotta nel modo seguente: si sciolgono in 4-5 L di acqua 180 g di soda caustica, 300 g di etere metilacetilacetico e poi dopo riposo per alcune ore si aggiungono 475 g di nitrito sodico; si filtra e si fa passare nel filtrato una corrente di anidride solforosa sino a che il liquido diventato incolore odora fortemente del gas. La temperatura deve essere mantenuta fra 20° e 35°. Per riposo in una ambiente fresco si depona l'isonitrosometilchetone, su cui si fa agire l'idrossilammina; la dimetilgliossima si separa in cristalli incolori che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria.

II. Un procedimento alquanto più complesso ma che conduce ad una resa migliore è il seguente:

In un pallone da 2 L munito di un refrigerante verticale e di un tubo di introduzione che arriva sino al fondo del recipiente si pongono 72 g di metilchetone, 200 cm³ di etere e 20 cm³ di acido cloridrico in soluzione nell'alcol metilico al 20%. Raffreddando con ghiaccio si fa arrivare del nitrito di etile (vedi n. 167) preparato facendo agire una soluzione di 240 g di nitrato sodico in 200 cm³ di acqua con 450 cm³ di acido cloridrico concentrato mescolato con 450 cm³ di acqua. Il nitrito di etile gorgogliando nella soluzione eterea del composto acetico la colora dapprima in verde, poi in bruno. Quando la reazione, dapprima assai vivace, si è calmata si travasa in un pallone da 4 L, si aggiunge poco a poco 1 L di acqua si agita e si introduce una soluzione di idrossilammina disolfonato sodico preparata come segue. In un bicchiere da 500 cm³ si sospendono 260 g di soda cristallizzata in 50 cm³ di acqua e vi si fa passare una corrente di anidride solforosa mantenendo la temperatura sotto i 20°. Quando tutta la soda è passata in soluzione allo stato di bisolfito, la si versa in una soluzione di 140 g di nitrito sodico in 500 cm³ di acqua, che si raffredda fortemente con una miscela di ghiaccio e sale e si satura la miscela con anidride solforosa evitando che la temperatura salga sopra i 5°. Dopo circa 2 ore la soluzione deve essere limpida, colorata in rosso e odorare fortemente di anidride solforosa. Dopo aver aggiunto questa soluzione a quella eterea si riscalda lentamente a 65°-75°, temperatura che si mantiene ancora per 10 ore; viene così evaporato l'eccesso di etere e di nitrito di etile e si separa la dimetilgliossima. Dopo raffreddamento si raccoglie il prodotto separatosi, lo si lava con acqua e lo si asciuga.

67. Acido formico

I. La preparazione in laboratorio di questo acido si basa sul riscaldamento dell'acido ossalico cristallizzato con glicerina per cui prende origine in un primo tempo la monoformina (estere monoformico della glicerina) che l'acqua ceduta dall'acido ossalico idrolizza in acido formico rigenerando la glicerina:

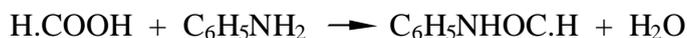


Si impiega il medesimo apparecchio adoperato per ottenere l'alcol allilico (vedi n. 30) introducendo nella storta parti eguali di acido ossalico cristallizzato e di glicerina concentrata, ma si riscalda in modo che il termometro immerso nella massa segni costantemente una temperatura non superiore a 100°, altrimenti la monoformina si decompone formando alcol allilico. Se il riscaldamento è lento distilla l'acido formico ad una concentrazione del 55% circa. Aggiungendo di tanto in tanto dell'acido ossalico in modo da mantenere costante il livello del liquido nella storta la produzione

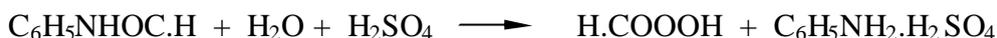
dell'acido formico continua con una certa regolarità. Il prodotto così ottenuto contiene delle piccole quantità di glicerina che si allontanano per rettificazione.

II. Acido formico di maggior purezza si ottiene distillando una miscela di formiato di sodio anidro e di acido solforico a 60°Be oppure decomponendo con idrogeno solforato a 120° il formiato di piombo secco sospeso in un po' di acqua.

III. L'acido formico commerciale a 85% può essere portato alla concentrazione di 99% trasformandolo in formanilide per reazione con anilina:



E provocando successivamente l'idrolisi della formanilide in presenza di acido solforico il quale trasforma l'anilina liberata in solfato non distillabile:



Si riscaldano in apparecchio a ricadere per circa mezz'ora 97,5 g di aniline saturate di acqua a 25° con 54 g di acido formico a 85%; quando la temperature è salita a 160° la si lascia scendere a 100°, si aggiungono altri 71 g di acido formico e poi raffreddando alla temperature ordinaria 98 g di acido solforico concentrato. Si distilla in seguito l'acido formico sotto un vuoto di 60-65 mm.

68. Formiato di sodio

Il formiato di sodio NaOOC.H si ottiene neutralizzando l'acido formico con del carbonato di sodio introdotto in porzioni distanziate allo scopo di evitare una effervescenza eccessiva; la soluzione si concentra sino a cristallizzazione e da essa per raffreddamento si depone il formiato sodico in cristalli biidrati.

69. Formiato di piombo

I. Il formiato di piombo Pb(OOC.H)_2 si prepara saturando l'acido formico con litargirio; si facilita la reazione riscaldando moderatamente e per evitare la formazione di sali basici insolubili si mantiene un leggero eccesso di acido formico allo stato libero. Quando tutto l'ossido di piombo è disciolto si porta per qualche minuto alla ebollizione, poi si filtra a caldo e si lascia cristallizzare; i cristalli fatti asciugare all'aria vanno conservati in un recipiente chiuso.

II. Se invece di acido formico si parte da formiato sodico si scioglie questo in circa il doppio del peso di acqua (se la soluzione reagisce alcalina la si neutralizza con acido acetico) e si aggiunge goccia a goccia una soluzione di acetato di piombo sino a che cessa la precipitazione del formiato di piombo. Si riscalda allora alla ebollizione aggiungendo eventualmente dell'acqua per avere una soluzione completa, si filtra a caldo e si lascia raffreddare per ottenere la cristallizzazione del formiato di piombo.

70. Formiato di alluminio

I. Il formiato di alluminio Al(H.COO)_3 si prepara allo stato di soluzione sciogliendo l'idrossido di alluminio precipitato di recente e quindi ancora gelatinoso in acido formico. Ad es. si spapolano 255 g dell'idrossido metallico (contenenti circa 76,5 g di Al(OH)_3) in 450 cm³ di acqua, si aggiungono 150 g di acido formico all'85%, riscaldando leggermente ed agitando. Si lascia poi raffreddare e si filtra portando il filtrato alla concentrazione normale di 20°Be per addizione della quantità opportuna di acqua.

II. Si può ancora ottenerlo sciogliendo 67 g di solfato di alluminio cristallizzato in 80 cm³ di acqua ed aggiungendo sotto agitazione 41 g di formiato sodico solido; si agita sino a soluzione completa,

poi si lascia in riposo a bassa temperatura (preferibilmente sotto 0°) agitando di tanto in tanto per turbare lo stato di soprasaturazione e facilitare la cristallizzazione del solfato di sodio. Dopo filtrazione effettuata sempre a bassa temperatura, si ha una soluzione di formiato di alluminio a circa 42°Bè.

71. Acido acetico

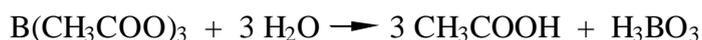
I. Quando si vogliono ottenere delle quantità limitate di acido acetico puro il mezzo più comodo consiste nel decomporre l'acetato di sodio con acido solforico. Si prendono ad es. 275 g di acetato di sodio cristallizzato e si disidratano completamente riscaldandoli in una capsula di porcellana posta sopra un bagno di sabbia; il sale fonde dapprima nella sua acqua di cristallizzazione, poi si converte a riscaldare sino a che ritorna allo stato fuso; si lascia allora raffreddare in un essiccatore ed infine la si polverizza rapidamente. Il prodotto anidro viene introdotto in un pallone, al quale, dopo avervi aggiunto 210 g di acido solforico a 66°Be, si adatta un refrigerante di Liebig discendente; riscaldando con moderazione sopra 120° l'acido acetico distilla allo stato cristallizzabile (acido acetico glaciale).

II. Da soluzioni diluite ed impure, ad es. dall'aceto, è possibile ricavare acido acetico concentrato applicando il metodo di Melsen, cioè traendo profitto della proprietà posseduta dall'acetato potassico di aggiungere acido acetico formando il così detto biacetato $KC_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2 \cdot 6H_2O$, il quale fonde a 148° e sopra i 200° libera l'acido acetico fissato, per decomporsi solamente ad una temperatura oltrepassante i 300°. Si introduce in un pallone collegato ad un refrigerante discendente e munito di un termometro il cui bulbo giunge sino al fondo l'acido acetico diluito e la quantità di acetato di potassio anidro necessaria per fissare tutto l'acido acetico presente nella soluzione diluita (per 100 g di un buon aceto occorrono da 70 a 75 g di acetato potassico fuso); si riscalda lentamente a fuoco diretto. Dapprima si elimina dell'acido acetico molto diluito, poi man mano che la temperatura sale distilla dell'acido sempre più concentrato. Quando il termometro segna 200° si cambia il recipiente di raccolta e si raccoglie l'acido acetico glaciale. Portando il contenuto del pallone a 250°–270° rimane come residuo dell'acetato di potassio pronto a servire per una nuova operazione.

III. Acido acetico anidro si ottiene riscaldando l'acido acetico glaciale con borato di acetile, il quale è preparato per riscaldamento a 60° di 1 p. di acido borico polverizzato con 5 p. di anidride acetica:



Per raffreddamento il derivato borico, che viene chiamato anche triacetato di boro, si depone allo stato solido e viene isolato per filtrazione. Lo si aggiunge all'acido acetico glaciale in eccesso sulla quantità di acqua presente nell'acido e si distilla in un apparecchio le cui congiunzioni sono tutte in vetro smerigliato; l'acqua viene fissata:



e l'acido acetico anidro distilla. È bene non raccogliere le prime porzioni del distillato; quelle successive sono formate da acido acetico avente il punto di fusione di 16,6°.

72. Acetato di sodio

L'acetato di sodio $NaOOC.CH_3$ si prepara aggiungendo poco a poco del carbonato sodico a dell'acido acetico sino a reazione acida molto debole; si filtra se è necessario e si evapora sino a pellicola superficiale; per raffreddamento si ottengono dei prismi incolori triidrati.

Volendo ottenere il prodotto anidro lo si riscalda gradatamente; i cristalli fondono a 58°–59° nella loro acqua di cristallizzazione, la quale si elimina a 120°. Il sale disidratato fonde verso i 310° e per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina igroscopica, che si polverizza in un mortaio quando è ancora calda e si conserva in un essiccatore.

73. Acetati di alluminio

Sono noti parecchi acetati di alluminio preparati quasi sempre allo stato di soluzione più o meno concentrata; in generale esse contengono degli acetati più o meno basici che poco a poco lasciano separare dell'idrossido di alluminio colloidale o dei Sali di maggior basicità e quindi meno solubili in acqua.

I. Una soluzione a 10° Bé, si prepara ad es. sciogliendo in 100 g di acido acetico a 6° Bé. 125 g di idrossido di alluminio precipitato di recente e lavato (contenente 12% di $\text{Al}(\text{OH})_3$), riscaldando moderatamente; quando l'idrossido metallico non passa più in soluzione si filtra e si diluisce con acqua per portare la densità al valore voluto.

II. Si fanno sciogliere separatamente ad es. 60,5 g di solfato di alluminio cristallizzato in 160 cm³ di acqua calda e 113 g di acetato di piombo cristallizzato e lavato in altri 100 cm³ di acqua; si mescolano le due soluzioni, si filtra il precipitato di solfato di piombo e si porta il filtrato a 10° Bé. per addizione di acqua. L'acetato di piombo può venir sostituito da quello di calcio o meglio di bario.

III. Una soluzione di acetato basico dotata di una buona stabilità si prepara nel modo seguente: si sciolgono 100 g di solfato di alluminio cristallizzato in 200 cm³ di acqua calda, si lascia raffreddare e poi si aggiungono 73 g di acido acetico al 50%; nella miscela si introducono poco a poco 45,3 g di carbonato di calcio precipitato spappolato in 50 cm³ di acqua. Si agita ancora per qualche tempo, poi si lascia in riposo per circa un'ora, si filtra e si completa il volume a 500 cm³ per addizione di acqua.

IV. Se si tratta una soluzione di solfato di alluminio con una quantità di acetato di piombo insufficiente a trasformare tutto il solfato si ottengono i così detti "solfoacetati di alluminio" adoperati in tintoria.

A. Il così detto "solfoacetato normale" si ottiene ad es. sciogliendo separatamente a caldo separatamente 66,5 g di solfato di alluminio cristallizzato in 160 cm³ di acqua e 95 g di acetato di piombo cristallizzato in 190 cm³ di acqua: si mescolano le due soluzioni, si filtra e si porta il filtrato a 10° Bé. per addizione della quantità necessaria di acqua.

B. Il "solfoacetato basico" si prepara invece sciogliendo separatamente ed a caldo 133 g di solfato di alluminio cristallizzato in 350 cm³ di acqua e 160 g di acetato di piombo in 100 cm³ di acqua, mescolando le due soluzioni ed aggiungendo dopo raffreddamento 15 g di carbonato sodico cristallizzato; dopo riposo per 24 ore si filtra e si porta il filtrato a 12° Bé.

74. Acetati di rame

I. L'"acetato di rame neutro" $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si ottiene sciogliendo sino a saturazione l'ossido od il carbonato basico di rame in acido acetico; dalla soluzione concentrata si depone in prismi romboidali di color verde cupo. Si può ancora averlo decomponendo una soluzione di solfato di rame con una di acetato di piombo o di bario e separando per filtrazione il precipitato insolubile di solfato di piombo o di bario.

II. L'"acetato di rame basico", la cui composizione non è costante, si prepara allo stato di masse amorfe di color verde bluastrò facendo agire dell'acido acetico al 40% su del rame finemente suddiviso, il cosiddetto "cemento di rame" nel mentre si invia nella massa una corrente di aria calda. Lo si ottiene anche riscaldando una soluzione dell'acetato neutro con dell'ossido di rame precipitato oppure con una conveniente quantità di soda caustica.

75. Acetati di piombo

I. A. L'acetato neutro di piombo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ si ottiene sciogliendo l'ossido di piombo (litargirio) in acido acetico. Ad es. si riscaldano a $50^\circ\text{--}60^\circ$ in una capsula 100 cm^3 di acido acetico al 60% eventualmente diluito con un po' di acqua e si introducono 100 g di litargirio agitando di tanto in tanto; quando l'ossido di piombo è tutto disciolto e la reazione è quasi neutra si lascia in riposo per 10–12 ore a contatto di alcuni pezzi di piombo metallico, il quale determina la precipitazione delle piccole quantità di rame presenti nella soluzione e provenienti dal litargirio commerciale. Si filtra, si concentra sino a 42° Bé . e si lascia cristallizzare.

B. Si può ancora prepararlo partendo dal piombo metallico. A tale scopo si attacca il metallo, ridotto in limatura o in piccola graniglia, con acido acetico al 60% addizionato di un po' di acido nitrico concentrato (circa il 5%) il quale inizia la reazione; si riscalda moderatamente sino a che tutto il piombo è passato in soluzione, poi si fa bollire per raggiungere la concentrazione corrispondente alla cristallizzazione.

II. L'acetato di piombo basico corrispondente alla formula $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ed indicato anche con il nome di acetato monobasico di piombo, si ottiene facendo bollire in una capsula 300 g di acetato neutro con 100 g di litargirio e 800 cm^3 di acqua; il riscaldamento si prolunga sino a che l'ossido di piombo è passato in soluzione. Eventualmente si filtra la piccola quantità di insolubile che rimane (idrossido di piombo). La soluzione impiegata in farmacia e nell'analisi chimica deve segnare 1,32 al densimetro (36°Bé) se occorre la si concentra.

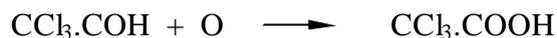
76. Acido monocloroacetico

I. L'acido monocloroacetico CH_2ClCOOH si prepara per azione del cloro sopra l'acido acetico in presenza di iodio, il quale agisce da catalizzatore. A tale scopo in un pallone della capacità di 500 cm^3 , unito ad un refrigerante a ricadere, si pongono 250 cm^3 di acido acetico glaciale diluito con 5–6% di acqua in modo da portarlo alla densità di 1,065, poi 25 g di iodio e si riscalda su bagno di sabbia portando il liquido alla ebollizione. Mediante un tubo passante anch'esso nel tappo attraversato dal refrigerante si fa gorgogliare una corrente di cloro secco, il cui eccesso assieme all'acido cloridrico liberato nella reazione, esce dal refrigerante; con l'aiuto di un tubo di vetro lo si invia direttamente nel camino della cappa di aspirazione onde disperderlo. Quando l'azione del cloro è stata prolungata a sufficienza si sospende l'invio del gas, si sostituisce il refrigerante a ricadere con uno discendente e si distilla; le prime porzioni, passanti prima di 140° , sono costituite prevalentemente da acido acetico inalterato, mentre fra 140 e 190° si raccoglie l'acido monocloroacetico, il quale si rapprende in una massa cristallina quando venga raffreddato a 0° immergendo il recipiente che lo contiene in ghiaccio pesto. Il liquido che rimane nel pallone dopo la distillazione dell'acido monocloroacetico contiene gli acidi bi e tricloroacetici che si sono formati contemporaneamente. Il procedimento descritto conduce ad un prodotto contenente sempre delle tracce di acido iodio acetico, il quale è lentamente decomposto dalla luce con liberazione di iodio, per cui l'acido monocloroacetico si colora poco a poco in giallo.

II. La clorurazione dell'acido acetico può essere effettuata anche in presenza di fosforo rosso. Si impiega il medesimo apparecchio usato in I ma lo si colloca in luogo colpito dalla luce solare diretta e si introducono nel pallone ad es. 150 g di acido acetico glaciale e 12 g di fosforo rosso; riscaldando su bagno maria si fa passare nel liquido la corrente di cloro sino a che un campioncino cristallizza quando venga raffreddato per immersione in ghiaccio pesto. Si isola poi l'acido monocloroacetico per distillazione procedendo come è stato detto in I.

77. Acido tricloroacetico

L'acido tricloroacetico CCl_3COOH si ottiene per ossidazione del cloralio con acido nitrico:



In un pallone della capacità di 500 cm³ circa si introducono 100 g di idrato di cloralio (vedi n.45-II) e riscaldando leggermente si portano allo stato liquido; si aggiungono allora 40 g di acido nitrico fumante. Si inizia tosto una viva reazione accompagnata da un'abbondante sviluppo di vapori nitrosi, per cui l'operazione va effettuata sotto una buona cappa di aspirazione. Quando lo sviluppo dei vapori rossobruni è cessato, si sottopone il liquido alla distillazione frazionata raccogliendo a parte la frazione che passa sopra i 190°; tale frazione contiene l'acido tricloroacetico, il quale cristallizza per raffreddamento in cristalli incolori fondenti a 52° in un liquido che bolle a 197°.

78. Acido nitroacetico

Ha la formula NO₂CH₂.COOH e viene preparato partendo dal nitrometano (vedi n. 54). Si fanno colare ad es. goccia a goccia 50 g di nitrometano sopra 250 cm³ di soluzione di potassa caustica al 50% in modo che la temperatura della massa reagente si mantenga sotto i 50°; alla fine della reazione si riscalda per circa 10 minuti alla ebollizione e poi si lascia raffreddare. Si depongono dei cristalli di nitroacetato potassico, il quale prende origine attraverso una reazione complessa (passando attraverso l'acido metazonico HON.SH.CH.COOH; si raccolgono, si lavano con alcol e dopo esser stati asciugati si polverizzano. La polvere si sospende in etere anidro e nella sospensione si fa passare sino a saturazione una corrente di acido cloridrico secco, raffreddando se è necessario; si mette così in libertà l'acido nitroacetico di cui una parte si separa allo stato solido mentre il rimanente passa in soluzione nell'etere e si recupera allontanando il solvente per distillazione. L'acido nitroacetico così ottenuto si fa cristallizzare dal cloroformio.

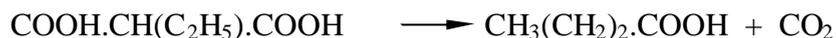
79. Acido tioacetico

L'acido tioacetico CH₃.COSH si prepara per azione del pentasolfuro di fosforo sopra l'acido acetico. In un pallone da un L unito ad un refrigerante discendente si introducono 108 g di acido acetico glaciale e 300 g di pentasolfuro di fosforo; si riscalda lentamente sino a che si inizia una viva reazione. A questo punto si spegne la fiamma. L'acido tioacetico distilla e si condensa nel refrigerante; bolle a 93°.

80. Acido butirrico

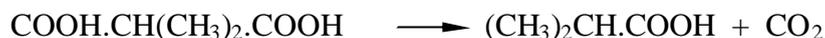
I. L'acido butirrico normale CH₃.(CH₂)₂.COOH si può ottenere allo stato greggio provocando la fermentazione butirrica degli zuccheri mediante appositi microorganismi. Quando non è possibile avere dei fermenti butirrici selezionati, si può adoperare una coltura di *Bacillus subtilis* preparata prendendo del fieno fresco di buona qualità, spappolando in circa mezzo litro di acqua e poi filtrando attraverso tela. Si spappolano ad es. 100 g di fecola di patate in 2 L di acqua, si riscalda a 40°-45° per gelatinizzare la sostanza amilacea, si aggiungono circa 50 g di carbonato di calcio e una piccola quantità, da 0,1 a 0,5 g di carbonato e di fosfato ammonico e per ultimo alcuni cm³ dell'estratto acquoso di fieno. Si lascia il tutto in riposo per 15-20 giorni in un luogo avente una temperatura compresa fra 20° e 30°, rimuovendo di tanto in tanto la miscela. Alla fine si filtra e si fa bollire il filtrato; il butirrato di calcio formatosi si depone allo stato solido essendo meno solubile a caldo che a freddo e si separa in questo modo dai Sali di calcio degli altri acidi organici che sono stati prodotti contemporaneamente. Si raccoglie il butirrato di calcio per filtrazione a caldo e lo si decompone con acido solforico diluito preso nella quantità strettamente necessaria; dopo separazione del solfato di calcio si ottiene una soluzione di acido butirrico che si arricchisce per concentrazione e successiva distillazione frazionata. Bolle a 163°.

II. Allo stato puro si ottiene riscaldando l'acido etilmalonico:



In un palloncino immerso in un bagno di olio ed unito ad un refrigerante verticale si riscalda l'acido etilmalonico a 180° per circa 30–40 minuti; il residuo si sottopone alla distillazione frazionata raccogliendo a parte il liquido che passa a 162°-163°.

III. Procedendo in modo analogo dall'acido dimetilmalonico si ottiene invece l'acido isobutirrico:



Che si può ottenere anche ossidando l'alcol isobutilico con la miscela solfocromica.

81. Acido isovalerianico

Questo acido della formula $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2.\text{COOH}$ si prepara ossidando l'alcol isoamilico con la miscela solfocromica. In un pallone unito ad un refrigerante verticale e posto su un bagno di sabbia si introducono 20 cm³ di acqua e poi agitando 60 cm³ di acido solforico concentrato; dopo raffreddamento si aggiungono 20 cm³ di alcol isoamilico e poi poco a poco 50 g di bicromato potassico impastati con altrettanto di acqua nel mentre si porta il liquido alla ebollizione. Quando l'ossidazione è terminata si sostituisce il refrigerante a ricadere con uno discendente e si distilla. Si alcalinizza leggermente il distillato con carbonato potassico, si filtra, si acidifica il filtrato con un leggero eccesso di acido solforico per liberare l'acido valerianico dal suo sale di potassio, si aggiunge acqua e si distilla in corrente di vapore. Assieme al vapore acqueo passa l'acido isovalerianico che si separa nel distillato allo stato di liquido oleoso galleggiante; lo si separa mediante un imbuto a rubinetto, lo si asciuga su solfato di sodio e lo si rettifica raccogliendo la frazione che distilla fra 170° e 180°; bolle a 174°.

82. Acido pelargonico

L'acido nonilico normale $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_7.\text{COOH}$, più noto sotto il nome di acido pelargonico, viene preparato fondendo l'acido undecilenico con potassa caustica:



In una capsula di ferro o di nichel riscaldata a bagno di sabbia si portano a fusione 100 g di potassa caustica preventivamente inumidita con alcuni cm³ di acqua. Alla massa fusa si aggiungono a piccole porzioni distanziate 25 g di acido undecilenico (vedi n. 87), evitando un eccessivo rigonfiamento della massa provocato dallo sviluppo dell'idrogeno. Si mantiene la fusione tranquilla sino a che cessa la liberazione del gas, si lascia raffreddare alquanto e si versa sul prodotto ancora caldo dell'acqua, prima goccia a goccia, poi in piccolo getto, portando infine per qualche minuto alla ebollizione per sciogliere i sali potassici. La soluzione è in seguito decomposta con acido solforico diluito; l'acido pelargonico è separato come olio bruno nero, che si decanta, si asciuga su solfato di sodio anidro e lo purifica per distillazione nel vuoto; bolle a 254° sotto 760 mm., oppure a 186° sotto 100 mm. Per raffreddamento solidifica a -12°.

83. Acido laurico

L'acido laurico o laurico $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ si ricava dall'olio di alloro oppure dal burro di cocco che lo contengono, assieme ad altri acidi grassi, allo stato di gliceride; si saponificano queste sostanze grasse, si isolano gli acidi grassi, si trasformano nei loro esteri metilici, che per frazionamento forniscono il laurato di metile, da cui per idrolisi si ottiene l'acido laurico puro. Si saponificano ad es. 500 g di burro di cocco riscaldando per circa un'ora con una soluzione di 150 g di soda caustica

in 3 L di acqua; alla soluzione del sapone così ottenuta si aggiunge un leggero eccesso di acido cloridrico o solforico diluito e dopo moderato riscaldamento si separa lo strato oleoso galleggiante di acidi grassi, costituiti principalmente da acido laurico e da acido caprilico, con piccole quantità di acidi miristica, palmitico, ecc. Gli acidi grassi sono lavati con acqua, poi asciugati sopra solfato di sodio anidro e successivamente riscaldati per circa 6 ore in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere con il loro peso di alcol metilico addizionato di 10–20% di acido cloridrico concentrato oppure di 5% di acido solforico a 66°Bé. Si allontana poi per distillazione l'eccesso di alcol metilico, si lava il residuo con una soluzione diluita di carbonato sodico per eliminare gli acidi liberi (conviene aggiungere un po' di benzene per rendere più rapida la decantazione), poi si fraziona nel vuoto.

Nelle porzioni di testa che distillano da 95° a 145° sotto 18 mm. sono contenuti gli esteri metilici degli acidi caprinico, caprilico e caprico; nel cuore da 145° a 150° passa il laurato di metile, nella proporzione media del 65%, mentre a temperatura superiore distillano gli esteri degli acidi miristica e palmitico.

L'idrolisi del laurato di metile si conduce nel modo seguente: 30 g dell'estere mescolati con 50 cm³ di potassa caustica in soluzione alcolica normale si riscaldano alla ebollizione in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere; quando la saponificazione è terminata si aggiunge un po' di acqua e poi si acidifica con acido solforico diluito. Dopo riscaldamento, quando l'acido laurico si è tutto raccolto in uno strato galleggiante limpido lo si separa per decantazione, lo si lava con acqua sino ad eliminazione dell'acido minerale, sempre tenendolo caldo e poi si lascia solidificare per raffreddamento.

84. Acido palmitico

I. L'acido palmitico C₁₆H₃₂O₂ si ricava come sottoprodotto nella preparazione dell'alcol cetilico dallo spermacei (vedi n. 29); il palmitato di calcio si decompone all'ebollizione con acido cloridrico diluito e l'acido grasso greggio separato per decantazione, dopo lavaggio ed asciugamento, viene trasformato in estere metilico od etilico procedendo come è stato indicato per l'acido laurico (vedi n. 83). Per rettificazione nel vuoto si ottiene l'estere puro (il metilico bolle a 196° sotto 15 mm., l'etilico a 184°-195° sotto 10 mm.), dal quale si isola l'acido per idrolisi con potassa caustica e successiva decomposizione del palmitato potassico con acido solforico diluito.

II. Si può ancora ricavarlo, applicando il metodo descritto per l'acido laurico, dall'olio di palma, dal sego vegetale, dalla cera del Giappone o da altre materie grasse o cerose ad alto tenore in esteri dell'acido palmitico.

85. Acido cerotico

L'acido cerotico C₂₆H₅₂O₂ si ricava dalla cera di api ove esso si trova in parte allo stato libero. Si fanno bollire in un pallone unito con refrigerante a ricadere 100 g ad es. di cera di api e 400-500 cm³ di alcol, poi si filtra a caldo; lasciando raffreddare si depone dalla soluzione alcolica una massa biancastra cristallina che si salifica per ebollizione prolungata con potassa caustica. La soluzione del sapone potassico è successivamente addizionata di un leggero eccesso di cloruro di bario, lo si sprema, lo si fa asciugare prima all'aria poi in stufa a 50°-60° e dopo lavaggio con etere lo si decompone a caldo con acido solforico diluito. L'acido cerotico fuso (fonde a 78°) viene decantato, lavato con acqua bollente sino a che l'acqua di lavaggio non è più resa torbida dal cloruro di bario e lasciato solidificare. Il prodotto si purifica per cristallizzazione dell'alcol bollente.

86. Acido crotonico

L'acido protonico CH₃.CH:CH.COOH (acido beta-metil-acrilico cis) si ottiene condensando l'aldeide acetica con l'acido malonico in presenza di piridina:



Si prepara una soluzione eterea satura di aldeide acetica riscaldando ad es. su bagno maria 50 g di paraldeide con alcune gocce di acido solforico concentrato in un pallone unito ad un refrigerante ascendente alla cui estremità si innesta un tubo ad U contenente del cloruro di calcio fuso, che porta all'altra estremità un tubo piegato a gomito pescante in 60 cm³ di etere anidro; questo va raffreddato immergendo il recipiente in ghiaccio pesto. In tal modo i vapori di acetaldeide provenienti dalla depolimerizzazione della paraldeide si asciugano sul cloruro di calcio e si sciolgono nell'etere. Alla soluzione eterea posta in un pallone che viene poi chiuso con un tappo attraversato da un tubo essiccatore a cloruro di calcio, si aggiungono 20 g di piridina e 26 g di acido malonico polverizzato (vedi n. 98); si agita poi si lascia in riposo per 2 giorni in ghiaccio pesto e per un altro giorno alla temperatura ordinaria agitando di tanto in tanto sino a che l'acido malonico si è tutto disciolto ed è cessato lo sviluppo dell'anidride carbonica. Si distilla in seguito l'etere su bagno maria, si riscalda il residuo per alcuni minuti ancora, poi lo si scioglie in acido cloridrico freddo per salificare la piridina e dopo saturazione con sale da cucina si estrae con etere l'acido protonico formatosi. L'estrazione va ripetuta più volte. Si riuniscono i vari estratti eteri e si distilla l'etere; rimane come residuo l'acido protonico che si purifica facendolo cristallizzare dalla ligroina bollente.

87. Acido undecilenico

I. L'acido undecilenico $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ si ottiene, assieme all'aldeide epitilica (vedi n. 46) e ad altri prodotti, distillando l'olio di ricino sotto pressione ridotta a 100 mm. La distillazione si effettua in una storta che si unisce ad un refrigerante discendente alla cui estremità si applica pure una comune tromba ad acqua; si introduce nella storta una miscela formata da 360 g di olio di ricino e 200 g di sabbia silicea lavata e si riscalda elevando gradatamente la temperatura. Distilla dapprima dell'acroleina, poi un liquido acquoso ed oleoso contenente dell'aldeide epitilica e dell'acido undecilenico. Si deve arrestare il riscaldamento prima che l'olio residuale si rapprenda in una massa gommosa e poi spugnosa, la quale si toglierebbe poi difficilmente dalla storta; si lascia raffreddare sempre sotto vuoto altrimenti il residuo potrebbe accendersi spontaneamente. Il prodotto oleoso della distillazione si rettifica nel vuoto; passano dapprima delle piccole quantità di prodotti secondari, poi dell'aldeide etilica e a 140°-150° sotto 12 mm. si raccoglie l'acido undecilenico, il quale si rettifica per averlo più puro.

II. Si può ancora lavare il distillato oleoso con una soluzione diluita di soda caustica che trasforma l'acido undecilenico nel suo sale di sodio solubile, lasciando inalterato l'enantolo; la soluzione acquosa si concentra e si decompone con acido cloridrico o solforico diluito. L'acido undecilenico separatosi è raccolto, lavato con acqua e purificato per distillazione; fonde a 24,5° e bolle a 165°.

88. Acido oleico

L'acido oleico $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ si può ottenere partendo dall'olio di oliva. Questo viene saponificato con soda o potassa caustica e la soluzione acquosa del sapone è decomposta con acido cloridrico o solforico diluito; gli acidi grassi messi in libertà sono separati, lavati a più riprese con acqua sino ad eliminazione completa dell'acido minerale e successivamente sciolti in acetone. La soluzione è tenuta per tutta la notte in ghiaccio pesto, poi è privata degli acidi grassi solidi per filtrazione e successivamente raffreddata a -30° impiegando della neve carbonica; la parte solidificatasi è sciolta nuovamente in acetone, impiegandone la minor quantità possibile. Dopo evaporazione dell'acetone si purifica il residuo distillandolo sotto un vuoto di 15 mm.

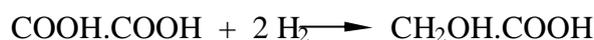
89. Acido glicolico

I. L'acido glicolico od ossiacetico $\text{CH}_2\text{OH.COOH}$ si può ottenere per prolungata ebollizione di una soluzione acquosa di acido monocloroacetico:



Si sciolgono ad es. 25 g di acido monocloroacetico in cm^3 di acqua e si fa bollire la soluzione per 24-36 ore in un apparecchio a ricadere; si evapora poi su bagno maria sino a consistenza sciropposa, e si tiene il residuo per qualche tempo in un essiccatore ad acido solforico. L'acido glicolico si depona in cristalli incolori deliquescenti. La cristallizzazione è facilitata dalla introduzione di qualche cristallino dello stesso acido che funziona da germe.

II. A. Lo si può ottenere per riduzione dell'acido ossalico:



Si fa bollire ad es. una soluzione di 10 g di acido ossalico cristallizzato in 100 cm^3 di acqua con 10 g di acido solforico concentrato e si aggiunge poco a poco della polvere di zinco sino a che cessa l'effervescenza.

Si decanta il liquido e lo si neutralizza con acqua di barite; dopo filtrazione si precipita la soluzione che contiene il glicolato di bario con dell'acetato di piombo. Si decompone poi il glicolato di piombo con una corrente di idrogeno solforato e dopo separazione del solfuro metallico, si concentra la soluzione sino a sciroppo procedendo in seguito alla cristallizzazione dell'acido glicolico come è detto in I.

B. La riduzione dell'acido ossalico può farsi anche per via elettrolitica. Si sciolgono ad es. 15 g di acido ossalico polverizzato in 75 cm^3 di acido solforico al 10% e si elettrolizza la soluzione utilizzando un catodo di mercurio ed un anodo di piombo circondato da un diaframma poroso. Si impiega una corrente della densità normale di 1-1,5 a. e si mantiene la temperatura fra 5° e 10° . Dopo 40-45 minuti si ottiene una soluzione di acido glicolico che si neutralizza con calce spenta; si trasforma il glicolato di calcio nel sale di piombo, da cui si mette poi in libertà l'acido glicolico come è stato indicato in A.

90. Acido lattico

I. L'acido lattico ordinario (acido lattico di fermentazione od alfa-ossipropionico racemico) $\text{CH}_3.\text{CHOH.COOH}$, è il prodotto principale della fermentazione degli zuccheri determinata dai fermenti lattici, di cui esistono numerose varietà, fra cui lo *Streptococcus lactis*, i *Lactobacilli bulgaricus* e *casei*. Si parte preferibilmente dal siero di latte (latte privato del burro per scrematura e della caseina per coagulazione mediante caglio), il quale contiene circa il 5% di lattosio oltre ad una certa quantità di proteine e di sostanze minerali la cui presenza è molto vantaggiosa per lo sviluppo dei fermenti. Il siero, riscaldato dapprima per alcuni minuti alla ebollizione onde distruggere i germi preesistenti, viene portato alla temperatura più confacente all'attività dei fermenti (generalmente 20° - 30°), poi è addizionato della coltura del fermento lattico. Quando la produzione dell'acido lattico è incominciata si introduce di tanto in tanto del carbonato di calcio precipitato mantenendo però sempre una certa acidità libera nel liquido. A trasformazione completa del lattosio verso il decimo giorno si completa la neutralizzazione con carbonato di calcio riscaldando, poi si filtra, si concentra la soluzione di lattato di calcio, il quale viene successivamente decomposto con acido solforico diluito nel modo descritto in III.

II. L'acido lattico ottenuto per fermentazione non è puro. Lo si purifica estraendolo con etere, agitando poi la soluzione eterea con una quantità di acqua sufficiente per portare l'acido in soluzione acquosa, la quale è separata e concentrata nel vuoto. L'etere si recupera per distillazione.

III. L'acido lattico puro si ottiene meglio decomponendo il lattato di calcio cristallizzato con acido solforico. Ad es. si sciolgono in acqua bollente 100 g di lattato di calcio e si decompone la soluzione con circa 35 g di acido solforico a 65°Bé diluiti con il doppio volume di acqua, evitandone un eccesso (una goccia del liquido versata sopra una cartina al rosso Congo deve dare una macchia blu molto debole). Si filtra il solfato di calcio, la cui deposizione può venir facilitata aggiungendo al liquido circa ¼ del suo volume di alcol, si distilla per recuperare l'alcol e si concentra il residuo su bagno maria preferibilmente nel vuoto.

91. Lattato di calcio

Il lattato di calcio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{.CHOH.CO}_2)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ che allo stato greggio è ottenuto nella fermentazione lattica delle soluzioni zuccherine effettuata in presenza di calce, si prepara anche neutralizzando alla ebollizione l'acido lattico con la quantità necessaria di latte di calce (idrossido di calcio); la soluzione neutra è concentrata sino a pellicola e lasciata raffreddare; si ottengono dei cristalli bianchi aciculari che si purificano per ricristallizzazione dall'alcol bollente.

92. Lattato ferroso

Il lattato ferroso $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{.CHOH.CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ adoperato in medicina si ottiene per doppia decomposizione fra lattato di calcio e solfato ferroso. Ad es. si sciolgono separatamente 100 g di lattato di calcio in 200 cm³ di acqua calda e 98 g di solfato ferroso cristallizzato e lavato in altrettanto di acqua; si mescolano le due soluzioni, si aggiungono 100-125 cm³ di alcol per rendere più completa la deposizione del solfato di calcio e dopo filtrazione si distilla per recuperare l'alcol. Il residuo si concentra ancora sino a pellicola e poi si lascia cristallizzare. Il lattato ferroso è lavato con alcol, fatto asciugare e conservato in recipienti chiusi al riparo dalla luce.

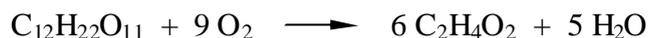
93. Acido ricinico

L'acido ricinico o ricinoleico $\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH}).\text{COOH}$ si ricava dall'olio di ricino; per averlo allo stato puro si saponifica questo con potassa caustica in soluzione acquosa concentrata, poi si liberano gli acidi grassi dalla soluzione del sapone per addizione di un leggero eccesso di acido cloridrico diluito e si separano dal liquido acquoso acido, lavandoli con acqua sino a completa eliminazione dell'acido minerale. Si sciolgono poi in un egual volume di alcol a 95° e si mantengono per alcuni giorni a -15°, separando alla fine gli acidi grassi solidificatisi. Gli acidi grassi liquidi sono successivamente riscaldati per allontanare l'alcol, poi sciolti nel triplo volume di alcol metilico saturato di acido cloridrico gassoso e secco e fatti bollire per qualche ora in apparecchio a ricadere. Dopo distillazione dell'alcol metilico libero si fraziona raccogliendo a parte la frazione bollente a 188°-193° sotto 4 mm., la quale contiene principalmente il ricinato di metile.

Questo estere è in seguito acetilato con il doppio del suo peso di anidride acetica per ebollizione prolungata per alcune ore in apparecchio a ricadere; dopo eliminazione dell'anidride in eccesso si distilla nel vuoto, tenendo da parte l'acido acetilmetilricinico, il quale passa a 195° sotto 1 mm. Si procede poi alla sua saponificazione con potassa caustica alcolica, si libera dal sapone potassico l'acido ricinico mediante acido cloridrico diluito e dopo lavaggio con acqua lo si secca su solfato di sodio anidro. Si ottiene un liquido oleoso, giallo pallido che per raffreddamento si rapprende in una massa cerosa fondente a 4°-5°.

94. Acido ossalico

I. L'acido ossalico $\text{COOOH.CO}_2\text{H}$ si prepara in laboratorio ossidando gli idrati di carbonio con acido nitrico concentrato; si parte generalmente da saccarosio e si ossida in presenza di una piccola quantità di acido vanadico, il quale funziona da catalizzatore:

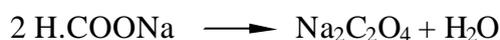


In un pallone della capacità di un L si introducono 300 cm³ di acido nitrico della densità 1,4 circa g 0,1 di vanadato ammonico e poi 40 g di saccarosio; si agita e si riscalda molto leggermente per iniziare la reazione. In breve la soluzione nitrica assume un colore giallo verdognolo, poi si incupisce e lascia sviluppare abbondantissimi vapori nitrosi, per il quale motivo è necessario collocare il pallone sotto una buona cappa di aspirazione ed anche raffreddare se la temperatura oltrepassa i 50° immergendo il pallone in un bagno di acqua. Quando lo sviluppo dei vapori nitrosi è terminato, si lascia il pallone in un luogo fresco per 24-36 ore affinché l'acido ossalico formatosi cristallizzi. Lo si raccoglie per filtrazione su lana di vetro, lo si lava con qualche cm³ di acqua fredda e poi lo si scioglie in poca acqua bollente; dalla soluzione concentrata sino alla densità 1,1 (13 Bé) si ottengono dei bei cristalli biidratati.

Le acque madri nitriche concentrate e lasciate in riposo in luogo freddo lasciano deporre nuove quantità di acido ossalico.

II. La trasformazione della cellulosa in acido ossalico si compie meglio per riscaldamento con idrossido di sodio. La materia prima cellulosa (segatura di legno dolce, lolla di riso, ecc.) viene uniformemente impregnata con una soluzione di soda caustica a 32°-35° Bé e dopo esser stata distribuita in strato sottile sopra una lastra di ferro è portata a 200°-225° evitando che carbonizzi. Quando l'ossidazione della cellulosa è terminata e la massa ha preso una colorazione bruna uniforme, la si liscivia con acqua bollente; la soluzione è successivamente fatta bollire con cloruro di calcio per trasformare l'ossalato di sodio formatosi nel corrispondente sale di calcio, che è raccolto, lavato con acqua e decomposto con un leggero eccesso di acido solforico a 20° Bé. Dopo filtrazione si concentra il filtrato sino a cristallizzazione; l'acido ossalico così ottenuto si purifica facendolo ricristallizzare.

III. Acido ossalico si ottiene ancora riscaldando rapidamente verso i 360° il formiato di sodio:



e decomponendo l'ossalato di sodio rimasto come residuo con acido solforico diluito.

95. Ossalato di potassio

Il più importante degli ossalato di potassio è il così detto sale di acetosella" o tetraossalato di potassio della formula $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{CO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e risultante da una molecola di ossalato acido di potassio ed una di acido ossalico. Si prepara sciogliendo in acqua 100 g di acido ossalico, aggiungendo la soluzione di 60 g di carbonato potassico introdotti a piccole porzioni e quando lo sviluppo dell'anidride carbonica è terminato aggiungendo ancora altri 100 g di acido ossalico; a soluzione completa si concentra e si lascia cristallizzare.

96. Ossalato di ammonio

L'ossalato di ammonio $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si prepara sciogliendo ad es. 100 g di acido ossalico cristallizzato in 200 cm³ di acqua ed aggiungendo dell'ammoniaca concentrata sino a reazione nettamente alcalina; la soluzione abbandonata in luogo fresco abbandona l'ossalato ammonico in cristalli incolori brillanti. L'acqua madre ne fornisce una nuova quantità dopo concentrazione.

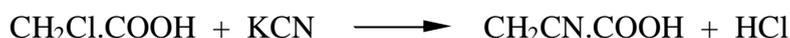
97. Ossalato ferroso

L'ossalato ferroso $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ viene ottenuto versando ad es. 100 cm³ di una soluzione al 30% di ossalato neutro di potassio in 150 cm³ di una soluzione pure al 30% di solfato ferroso (cristalli lavati); si lascia in riposo per 12 ore al riparo dall'aria, poi si raccoglie il precipitato, lo si lava con

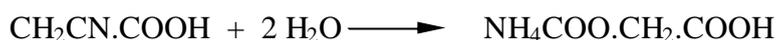
acqua fredda e lo si fa essiccare in stufa a bassa temperatura. Costituisce una polvere di color giallo limone, che si conserva in un vaso chiuso.

98. Acido malonico

L'acido malonico $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ si prepara trasformando l'acido monocloroacetico in acido cianacetico per trattamento con cianuro potassico



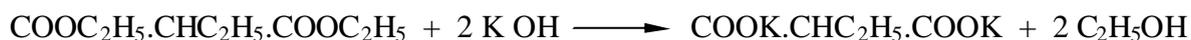
la cui saponificazione conduce al malonato ammonico:



dal quale si ricava l'acido. Si sciolgono ad es. 100 g di acido monocloroacetico (vedi n. 76) in 200 cm^3 di acqua e si neutralizza con circa 80 g di carbonato potassico solido riscaldando a 50° ; alla soluzione si aggiungono 80 g di cianuro potassico puro e si riscalda su bagno di sabbia mantenendo una buona agitazione nella massa reagente e portando la temperatura sino a 135° . Il prodotto solido si addiziona di un doppio volume di acido cloridrico concentrato e si satura ancora con acido cloridrico gassoso e secco; si evapora a bagno maria, si lascia raffreddare, si separano i sali (cloruro di potassio e cloruro di ammonio) che si sono cristallizzati e dal nuovo residuo si estrae l'acido malonico mediante molto etere solforico. Per distillazione dell'etere si ottiene l'acido malonico, il quale si purifica facendolo cristallizzare dall'acqua; fonde a 135° - 136° .

99. Acido etilmalonico

L'acido etilmalonico $\text{COOH}\cdot\text{CHC}_2\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ si ottiene saponificando il suo estere dietilico (vedi n. 184). Si agitano fortemente in un palloncino 10 g dell'estere con 12,5 g di potassa caustica sciolti in circa 10 cm^3 di acqua; prende origine dapprima una emulsione bianca che poi si rapprende in una massa solida. Si riscalda allora su bagno maria sino a che un piccolo campione del prodotto si scioglie completamente in acqua. A questo punto si aggiunge un po' di acqua e si acidifica con acido cloridrico per mettere in libert  l'acido etilmalonico dal suo sale potassico:



Si estrae l'acido organico mediante etere; la soluzione eterea dopo esser stata asciugata su solfato sodico anidro si distilla su bagno maria. Il residuo   ripreso con benzene bollente; dalla soluzione benzenica l'acidoetilmalonico si depone in cristalli fondenti a $111,5^\circ$.

100. Acido succinico

Questo acido $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$ si pu  isolare fra i prodotti della fermentazione del tartrato ammonico. In un pallone della capacit  di 2 L si fanno sciogliere 80 g di acido tartarico in acqua, si neutralizza la soluzione con ammoniaca e si aggiunge circa 1 g di fosfato ammonico ed una piccola quantit  di cloruro di calcio; si porta poi il volume ad un L e mezzo mediante acqua e si lascia avvenire la fermentazione. Se questa tarda la si facilita aggiungendo alcuni cm^3 di un estratto acquoso di sostanze in putrefazione (formaggio guasto, carne avariata, ecc.). Si deve mantenere la temperatura di 25° - 30° sino a fermentazione terminata, vale a dire sino a che cessa lo sviluppo di gas. Dopo aver aggiunto un leggero eccesso di latte di calce si fa bollire in una capsula per decomporre i Sali di ammonio e quando cessa lo sviluppo dell'ammoniaca si evapora sino a secchezza. Il residuo solido si acidifica con acido solforico; la massa pastosa si estrae con acqua

calda per portare in soluzione l'acido succinico. Dalla soluzione acquosa concentrata opportunamente l'acido succinico si depone in cristalli prismatici monoclinali, i quali si purificano per ricristallizzazione dall'alcol bollente o per sublimazione a 160°-165° sotto 3 mm.

101. **Acido monobromosuccinico**

La forma racemica di questo acido $\text{COOH.CHBr.CH}_2\text{COOH}$ si prepara applicando il metodo il metodo Hell-Volhard. Si prende un pallone che si immerge in un bagno di acqua e si chiude con un tappo attraversato da un'ampolla a rubinetto e da un refrigerante ascendente alla cui estremità libera si innesta un tubo di vetro convenientemente piegato che pesca in una beuta contenente dell'acqua (l'acido bromidrico che si libera nella reazione viene in tal modo trattenuto). Si pongono nel pallone 10 g di anidride succinica (vedi n. 129) e 2 g di fosforo rosso secco e dall'ampolla a rubinetto si lasciano scendere poco a poco 40 g di bromo. Quando la reazione di bromurazione tende a cessare si riscalda il pallone sino a che cessa lo sviluppo dell'acido bromidrico.

Si impastano in seguito in una capsula di porcellana altri 10 g di anidride succinica con 50 cm³ di acqua bollente e nella miscela si introduce poco a poco il bromuro di succinile ottenuto nella prima fase; si riscalda alla quasi ebollizione sino a soluzione completa, poi si raffredda rapidamente immergendo la capsula in una miscela di ghiaccio e sale. Si estrae ripetutamente con etere l'acido monobromosuccinico formatosi; le soluzioni eterree sono riunite, asciugate su solfato sodico, private del solvente per distillazione su bagno maria. Il residuo è sciolto nella minor quantità possibile di acqua e la soluzione acquosa è evaporata nel vuoto. L'acido monobromosuccinico si presenta in cristalli fondenti a 160°.

102. **Acido glutarico**

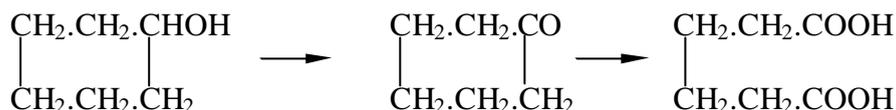
L'acido glutarico $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ si ottiene ossidando il ciclopentanone con acido nitrico. In un pallone da un L si introducono 500 cm³ di acido nitrico della densità 1,085 e riscaldando a bagno maria vi si aggiungono a piccole porzioni 50 cm³ di ciclopentanone; quando non si ha più sviluppo di gas si travasa in una capsula e si evapora su bagno maria sino a secchezza. Il residuo si riprende con acqua bollente, da cui per raffreddamento l'acido glutarico cristallizza. Lo si purifica neutralizzandolo alla ebollizione con acqua di barite, filtrando a caldo e poi decomponendo con acido solforico il sale di bario (solubile a caldo nell'acqua a differenza del succinato baritico). L'acido glutarico forma cristalli fondenti a 97,5°.

102. **Acido glutarico**

L'acido glutarico $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ si ottiene ossidando il ciclopentanone con acido nitrico. In un pallone da un L si introducono 500 cm³ di acido nitrico della densità 1,085 e riscaldando a bagno maria vi si aggiungono a piccole porzioni 50 cm³ di ciclopentanone; quando non si ha più sviluppo di gas si travasa in una capsula e si evapora su bagno maria sino a secchezza. Il residuo si riprende con acqua bollente, da cui per raffreddamento l'acido glutarico cristallizza. Lo si purifica neutralizzandolo alla ebollizione con acqua di barite, filtrando a caldo e poi decomponendo con acido solforico il sale di bario (solubile a caldo nell'acqua a differenza del succinato baritico). L'acido glutarico forma cristalli fondenti a 97,5°.

103. **Acido adipico**

L'acido adipico od adipinico $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ viene ottenuto ossidando con acido nitrico il cicloesano; si preferisce partire dal cocloesanolo ossidandolo con permanganato potassico in soluzione alcalina, nel qual caso si forma come prodotto intermedio il cicloesano:



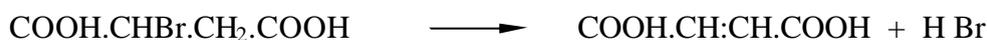
Si aggiungono ad es. 60 g di cicloesano ad una soluzione di 120 g di carbonato potassico in un L di acqua e poi, a piccole porzioni e sotto agitazione, 270 g di permanganato di potassio sciolti in 4 L di acqua; si lascia a sè la miscela per 3-4 giorni rimescolandola di tanto in tanto, poi si filtra, si concentra il filtrato sino a 500 cm³ e si precipita l'acido adipico formatosi mediante acido cloridrico concentrato. Il prodotto greggio si purifica per cristallizzazione dall'acqua o dall'alcol; forma cristalli prismatici incolori fondenti a 149°.

104. Acido sebacico

L'acido sebacico COOH.(CH₂)₈.COOH si ricava dal residuo della distillazione secca del sapone di olio di ricino (vedi n. 51). Tale residuo si liscivia con acqua bollente e la soluzione acquosa viene decomposta con acido solforico per cui dopo raffreddamento si ottiene un olio denso costituito da una miscela di acido sebacico e di altri acidi grassi. Facendolo bollire con acqua l'acido sebacico passa in soluzione; per raffreddamento della soluzione concentrata l'acido sebacico si separa in cristalli aghiformi assai fini, i quali si raccolgono alla pompa e si purificano per ricristallizzazione. Fonde a 134°.

105. Acido fumarico

I. L'acido trans-etilendicarbonico COOH.CH:CH.COOH, più noto sotto il nome di acido fumarico, si ottiene riscaldando con acqua l'acido monobromosuccinico:



In una capsula di porcellana che si riscalda su bagno maria bollente si introducono ad es. 20 g di acido monobromosuccinico (vedi n. 101) ed egual quantità di acqua; si evapora a secchezza, si aggiunge nuovamente dell'acqua e si torna ad evaporare il liquido sino a residuo solido, ripetendo più volte queste operazioni sino a totale eliminazione dell'acido bromidrico. Il residuo finale si scioglie in acqua bollente, si aggiunge un po' di nero animale, si filtra a caldo e si lascia raffreddare; l'acido fumarico si depona in cristalli lamellari o aghiformi che fondono in tubo capillare chiuso a 286°-287°. Le acque madri concentrate abbandonano una nuova quantità del prodotto.

II. Lo si ottiene ancora riscaldando a 140° in una capsula l'acido malico (vedi n. 106) per circa 48 ore:



Si scioglie poi il residuo solido in acqua bollente; per raffreddamento l'acido fumarico cristallizza.

III. Si prepara anche per ossidazione del furfurolo. Si introducono ad es. in una capsula di porcellana 25 g di clorato di sodio, 100 cm³ di acqua e 0,1 g di anidride vanadica (questa sostanza catalizzatrice può venir sostituita da limatura di ferrovandio umettata preventivamente con acido nitrico), si riscalda a 80° circa e si versano a piccole porzioni 15 g di furfurolo. La reazione di ossidazione essendo esotermica fa elevare la temperatura a 105°, che va mantenuta regolando opportunamente l'introduzione del furfurolo. Dopo 10-12 ore quando è totalmente cessato lo sviluppo di bollicine gassose (anidride carbonica) si lascia raffreddare; l'acido fumarico che cristallizza si lava con acqua ghiacciata e si essicca alla temperatura ordinaria.

106. Acido malico

I. L'acido malico (monoidrossisuccinico) $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ si ricava dalle sorbe, mele, pere cotogne, ciliegie amarasche e da altra frutta prese allo stato acerbo; esse vengono compresse fortemente per far scolare il succo che si fa bollire e si addiziona di latte di calce in quantità tale da non neutralizzare per intero la sua acidità, onde mantenere in soluzione le sostanze coloranti; dopo 1-2 ore di ebollizione si lascia raffreddare e si raccoglie il malato di calcio greggio che si è depositato e lo si lava con acqua fredda. Lo si decompone in seguito con acido nitrico diluito a caldo (1 p. di acido nitrico concentrato e 10 p. di acqua) sino a che è completamente disciolto e dopo filtrazione ed eventuale concentrazione si lascia cristallizzare il malato acido di calcio. Questo viene poi sciolto in acqua e decomposto con acetato di piombo; precipita il malato di piombo che è raccolto, lavato, sospeso in acqua e decomposto con idrogeno solforato. Dopo filtrazione del solfuro di piombo si concentra il filtrato prima a fuoco diretto poi a bagno maria e si lascia cristallizzare l'acido malico; forma cristalli aghiformi, incolori, fondenti a 100° , le cui soluzioni acquose diluite sono levogire.

II. L'acido, malico nella forma racemica si ottiene riscaldando l'acido monobromosuccinico (vedi n. 101) con ossido di argento precipitato di fresco in presenza di acqua oppure con una soluzione diluita di idrossido di sodio:



Dopo prolungata ebollizione si trasforma il malato di sodio nel corrispondente sale di piombo da cui successivamente si libera l'acido per trattamento con idrogeno solforato.

107. Acido tartarico

I. L'acido tartarico $\text{COOH}\cdot(\text{CHOH})_2\cdot\text{COOH}$ nella sua forma destrogira costituisce l'acido tartarico ordinario. Lo si prepara dal cremor tartaro (vedi n. 108) passando per il tartrato di calcio. In una capsula di porcellana si sciolgono ad es. 75 g del sale potassico in 500 cm^3 di acqua bollente e si aggiunge a piccole porzioni del carbonato di calcio precipitato sino a che cessa l'effervescenza (ne occorrono circa 30 g); il tartrato acido di potassio viene trasformato in tal modo in tartrato neutro di potassio ed in tartrato di calcio:



Si versano in seguito nella miscela 30 g di cloruro di calcio secco sciolti in un po' di acqua, per cui il tartrato neutro di potassio passa anch'esso allo stato di tartrato di calcio insolubile. Si raccoglie il precipitato, lo si lava con acqua, lo si trasporta in una capsula e lo si decompone con 52 g di acido solforico concentrato diluiti con 150 cm^3 di acqua. Dopo riscaldamento su bagno maria per circa mezz'ora si filtra a caldo per separare il solfato di calcio, si lava questo con 100 cm^3 di acqua bollente riunendo le acque di lavaggio al liquido filtrato, si concentra su bagno maria sino a consistenza sciropposa. Per raffreddamento l'acido tartarico cristallizza; la formazione dei cristalli viene facilitata dalla presenza di una piccola quantità di acido solforico libero. Dopo 5-6 giorni si raccolgono i cristalli, si lasciano gocciolare e poi si asciuga all'aria fra fogli di carta da filtro.

108. Cremor tartaro

I. Il tartrato acido di potassio, chiamato anche bitartrato di potassio e più comunemente cremor tartaro si ricava industrialmente dalle vinacce, dalle fecce di vino e dalla gruma di botte. Per una produzione in piccolo conviene partire da gruma di botte proveniente da vini non gessati in cui

l'acido tartarico si trova quasi tutto già allo stato di tartrato acido di potassio. La materia prima viene fatta bollire con acqua e la soluzione filtrata è successivamente riscaldata per qualche tempo con nero animale onde trattenere le sostanze coloranti; dopo nuova filtrazione si concentra sino a cristallizzazione.

II. Disponendo di tartrato di calcio lo si fa bollire con una soluzione di solfato di potassio e di acido solforico; si filtra e si fa cristallizzare il cremor tartaro, depurandolo eventualmente con una nuova cristallizzazione.

III. Partendo da acido tartarico si fa una soluzione di questo e la si divide esattamente in due volumi eguali; il primo si neutralizza a caldo con carbonato potassico aggiunto a piccole porzioni e quando la neutralizzazione è stata raggiunta si introduce il volume tenuto a parte della soluzione di acido tartarico. Non rimane che a concentrare ed a lasciar cristallizzare.

109. **Tartrato neutro di potassio**

Il tartrato neutro di potassio $K_2C_4H_4O_6$ si prepara neutralizzando il cremor tartaro con carbonato potassico. Si sciolgono ad es. 100 g di cremor tartaro in circa 400 cm³ di acqua bollente, si aggiunge a piccole porzioni sotto agitazione del carbonato potassico sino a reazione neutra al tornasole, poi si filtra a caldo e si evapora sino alla densità di 1,45 (45°Bé) e si fa cristallizzare a caldo in stufa. Conviene facilitare la cristallizzazione introducendo nella soluzione satura alcuni cristallini preformati del sale, i quali fanno da "germe".

110. **Tartrato borico potassico**

Si dà la formula $COOK.CHO(BO).CHOH.COOH$ a questo composto che si prepara sciogliendo a caldo 100 g di bicarbonato potassico in 600 cm³ di acqua e poi aggiungendo 75 g di acido tartarico e successivamente 62 g di acido borico; quando anche questo acido è passato in soluzione si aggiungono ancora altri 75 g di acido tartarico. Si filtra se è necessario e si evapora in capsula sino a consistenza sciropposa; lasciando in riposo in una stufa riscaldata a 40°-45° (meglio se il liquido è distribuito in strato sottile sopra lastre di vetro) il tartrato borico potassico si rapprende in scaglie brillanti, che vanno conservate in recipienti chiusi.

111. **Tartrato sodico potassico**

Il tartrato sodico potassico $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$, chiamato comunemente "sale di Seignette", si ottiene neutralizzando il cremor tartaro con carbonato sodico. Ad es. 100 g di cremor tartaro si sciolgono in circa 350 cm³ di acqua bollente e si aggiunge poco a poco alla soluzione del carbonato sodico sino a che cessa l'effervescenza (occorrono in media 75 g di carbonato sodico cristallizzato). Si filtra se è necessario e si concentra sino alla densità di 1,38 (42°Bé), poi si lascia cristallizzare. Dalle acque madri ulteriormente concentrate si recupera ancora dell'altro sale di Seignette.

Quando si parte da cremor tartaro commerciale, il quale contiene delle quantità variabili di tartrato di calcio, di piombo, di ferro, di rame, ecc. dopo la neutralizzazione con soda si fa gorgogliare nella soluzione dell'idrogeno solforato lavato sino a saturazione, poi si riscalda per alcuni minuti alla ebollizione con un pizzico di nero animale, si filtra e si concentra sino a cristallizzazione.

112. **Tartrato ammonico**

La forma levogira si prepara nel modo seguente. Si fanno bollire dolcemente per 4 ore 200 g di acido tartarico commerciale con 1200 cm³ di acqua e 720 g di soda caustica, sostituendo man mano l'acqua che evapora. Dopo raffreddamento si neutralizza alla fenolftaleina con acido cloridrico concentrato, si aggiungono 36 cm³ di acido solforico a 56°Bé e si porta alla ebollizione. Si lascia in

riposo per 2 giorni agitando di tanto in tanto, si raccoglie alla pompa l'acido tartarico racemico formatosi e lo si purifica per cristallizzazione dall'acqua bollente.

Se ne prendono 50 g, si sospendono in 150 cm³ di acqua, riscaldando sino a soluzione completa, poi si aggiungono 48 g di cloridrato di cinchonina sciolti in 100 cm³ di acqua calda. Il precipitato cristallino di I-tartrato di cinchonina si raccoglie dopo 24 ore e lo si fa ricristallizzare dall'acqua bollente. Lo si scioglie in seguito in acqua calda e lo si decompone con un leggero eccesso di ammoniaca. Si recupera la cinchonina per filtrazione; si evapora il filtrato su bagno maria sino a piccolo volume e si completa l'essiccamento in un essiccatore a vuoto. Si ottengono circa 15 g di I-tartrato ammonico.

113. Tartaro emetico

Il tartaro emetico o tartrato di potassio e antimonite ha la formula $\text{COOH.CHOH.CHO(SbO).COOK} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e viene preparato combinando il cremor tartaro con triossido di antimonio preparato per via umida; quello ottenuto per via secca reagisce molto lentamente. Si spappolano in un mortaio con un po' di acqua 100 g di cremor tartaro e 75 g di triossido di antimonio e si trasporta con l'aiuto di circa 600 cm³ di acqua, la poltiglia omogenea in una capsula ove è riscaldata alla ebollizione sino a che tutto si è sciolto (circa un'ora), sostituendo l'acqua man mano che evapora. Si filtra il liquido bollente, lo si concentra alla densità di 1,21 (25°Bè) e si lascia cristallizzare. Il tartaro emetico si depona in cristalli ottaedrici che si raccolgono, si lasciano gocciolare e si asciugano in stufa a 35°-40°; all'aria sfioriscono. Dalle acque madri concentrate si recupera dell'altro tartaro emetico.

114. Tartrato di bismuto

Il tartrato di bismuto $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ si ottiene tritutando in un mortaio 55 g di acido tartarico, 70 g di nitrato basico di bismuto con 60 cm³ di acqua; si lascia in riposo per circa un'ora sino a che un po' della miscela si scioglie completamente in ammoniaca. Si lava allora la poltiglia per decantazione ed almeno 4 volte impiegando ogni volta 400 cm³ di soluzione di acido tartarico a 0,375%, poi si fa asciugare a bassa temperatura.

115. Acido citrico

L'acido citrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ si ricava, come è noto, dai limoni. Si può riprodurre in piccolo il procedimento di preparazione industriale spremendo alcuni limoni sbucciati sino ad ottenere circa mezzo litro di succo (agro fresco), che si addiziona di un pizzico di tannino e si riscalda moderatamente; coagulano le sostanze proteiche e mucillagginose, le quali si separano filtrando attraverso una tela. Il filtrato, raccolto in una capsula, viene portato alla ebollizione e neutralizzato esattamente con latte di calce o preferibilmente con una poltiglia acquosa di calce spenta e di carbonato di calcio precipitato. Quando è stata raggiunta la reazione neutra si raccoglie per filtrazione a caldo il citrato di calcio precipitato, lo si lava con un po' di acqua bollente, poi dopo gocciolamento lo si trasporta in una capsula ove lo si addiziona di acido solforico a 50°Bè sino a debole reazione acida alla cartina al rosso Congo (colorazione azzurra). Si filtra a caldo il solfato di calcio, lo si lava con poca acqua bollente unendo l'acqua di lavaggio al filtrato, che si concentra su bagno maria, si separano le piccole quantità di solfato di calcio che la concentrazione ha reso insolubili e poi si continua ad evaporare sino a raggiungere 38°-40°Bè. Per raffreddamento l'acido citrico cristallizza; le acque madri per ulteriore concentrazione forniscono nuove quantità dell'acido. Il prodotto greggio si purifica sciogliendo in poco più del doppio peso di acqua, aggiungendo un pizzico di nero animale, facendo bollire per qualche minuto, filtrando e lasciando cristallizzare. I cristalli si lasciano asciugare all'aria alla temperatura ordinaria.

116. Citrato di sodio

Il citrato trisodico $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ viene ottenuto aggiungendo poco a poco una soluzione di 57 g di acido citrico ad una soluzione di 75 g di bicarbonato sodico; quando l'effervescenza è cessata si evapora sino alla densità 1,31 (36°Bè) e si lascia cristallizzare. I cristalli si asciugano rapidamente fra alcuni fogli di carta da filtro essendo efflorescenti.

117. Citrato di magnesio

Il citrato di magnesio $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ si prepara sciogliendo l'ossido od il carbonato basico di magnesio in una soluzione di acido citrico. Si fanno sciogliere ad es. 100 g di acido citrico in circa 35 cm³ di acqua bollente, poi si aggiungono poco a poco 60 g di carbonato basico di magnesio impastando accuratamente, la massa pastosa si divide in pezzi grossi come una noce, i quali si fanno seccare in stufa a 45°-50° durante 3-4 ore, poi si polverizzano. Il prodotto risultante si scioglie nell'acqua anche a freddo.

118. Citrato di ferro ammoniacale

Questo composto complesso viene preparato nel modo seguente: 260 g di soluzione di cloruro ferrico della densità 1,28 si precipitano a caldo con un leggero eccesso di ammoniaca; il precipitato di idrossido ferrico si raccoglie su un filtro e lo si lava con acqua calda sino a completa eliminazione dei cloruri (alcuni cm³ dell'acqua di lavaggio addizionati di qualche goccia di acido nitrico non debbono precipitare con il nitrato di argento), si trasporta il precipitato in una capsula, lo si addiziona di 100 g di acido citrico e di 18 g di ammoniaca (d. 0,925) e si lascia la miscela per qualche ora a 60°; dopo il raffreddamento si filtra e si evapora il filtrato in stufa riscaldata a 40°-50° dopo averlo distribuito in strato sottile sopra lastre di vetro o su piatti di porcellana. Si ottengono delle scaglie di un bel bruno rosso, molto solubili in acqua.

119. Acido glicerico

I. L'acido glicerico (diidrossipropionico) $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ si ottiene per ossidazione della glicerina con acido nitrico. Si mescolano ad es. 50 g di glicerina a 28°Bé con 50 cm³ di acqua, si aggiungono 50 g di acido nitrico fumante facendoli colare con precauzione lungo le pareti del recipiente in modo che i due liquidi non si mescolino e si abbandona in riposo alla temperatura dell'ambiente per 3-4 giorni. Si riscalda in seguito su bagno maria sotto una buona cappa di aspirazione sino a che il peso del liquido si è ridotto a 90 g circa. Si aggiungono allora a piccole porzioni 100 g di acetato di piombo e poi 600 cm³ di acqua e dopo 24 ore si riscalda per 2 ore su bagno maria bollente. Si raccoglie il precipitato di glicerinato di piombo, lo si lava con un po' di acqua, lo si sospende in una sufficiente quantità di questa e lo si decompone con una lenta corrente di idrogeno solforato. Si filtra il solfuro di piombo precipitato e si concentra la soluzione nel vuoto. La resa è piccola.

II. Un rendimento più elevato si ottiene riscaldando alla ebollizione una soluzione acquosa di glicerina con un forte eccesso di idrossido di bario, aggiungendo a piccole porzioni dell'ossido giallo di mercurio sino a che esso non viene più ridotto; si filtra, si precipita con una corrente di anidride carbonica e si concentra su bagno maria senza separare il precipitato. Il residuo denso si estrae con alcol per allontanare la glicerina inalterata, poi si decompone con la quantità strettamente necessaria di acido solforico; per filtrazione si ottiene una soluzione di acido glicerico che si concentra nel vuoto.

120. Gluconato di calcio

I. È il sale più importante dell'acido gluconico $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ che si ottiene per ossidazione moderata del glucosio. In un flacone di vetro della capacità di mezzo litro si introducono, 50 g di glucosio sciolti in 300 cm^3 di acqua e 100 g di bromo e dopo aver ben agitato si chiude ermeticamente il flacone e lo si lascia per 3 giorni ad una temperatura di $20^\circ\text{-}25^\circ$ scuotendolo di tanto in tanto. Quando tutto il bromo è passato in soluzione si travasa il contenuto in una capsula e lo si porta rapidamente alla ebollizione per allontanare l'eccesso di bromo evitando però di sovrariscaldare le pareti della capsula altrimenti si produce una decomposizione dell'acido gluconico formatosi. Si diluisce poi con acqua a 500 cm^3 e si neutralizza con la quantità necessaria di carbonato di piombo trasformato in poltiglia acquosa; si raccoglie il precipitato costituito principalmente da bromuro di piombo, lo si lava con un po' di acqua fredda unendo l'acqua di lavaggio al liquido filtrato nel quale si fa gorgogliare dell'idrogeno solforato sino a totale precipitazione del solfuro di piombo. Si torna a filtrare e si satura l'acido gluconico con del carbonato di calcio precipitato; dopo ebollizione per una buona mezz'ora si filtra, si concentra il filtrato sino a 120 cm^3 circa riscaldando prima a fuoco nudo poi su bagno maria. Si introducono alcuni cristallini di gluconato di calcio per costituire dei "germi" e tenendo il liquido sciropposo in luogo fresco si lascia che il gluconato di calcio cristallizzi. Allorché la cristallizzazione è terminata (dopo 36-48 ore) si raccolgono i cristalli, si sciolgono nella minor quantità possibile di acqua bollente, si aggiunge un pizzico di nero animale e si filtra; per raffreddamento il sale si depona in piccole masse mammellonate che dopo 48 ore si raccolgono, si lavano con poca acqua fredda e si fanno asciugare in stufa a mite calore.

II. L'ossidazione del glucosio può essere realizzata per via elettrolitica. Si elettrolizza ad es. in una capsula di platino funzionante da catodo e nel cui centro è immerso un anodo di grafite, una soluzione di 20 g di glucosio in 100 cm^3 di acqua addizionata di 5 g di calce spenta e di 2 g di bromuro o di ioduro potassico; la corrente elettrica deve avere la densità normale di 25 a. e la temperatura va mantenuta a $30^\circ\text{-}35^\circ$. Quando l'elettrolisi è terminata si concentra il liquido sino a che il gluconato di calcio si depona allo stato solido, poi lo si purifica passando per il suo sale di piombo come è detto in I.

121. Acido mucico

L'acido mucico (tetraidrossiadipinico) $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ si prepara ossidando il lattosio con acido nitrico. In una capsula di porcellana posta sotto la cappa di aspirazione si pongono 30 cm^3 di acido nitrico della densità 1,24 e 15 g di lattosio; si riscalda leggermente per iniziare la reazione e non appena cominciano a svilupparsi dei vapori nitrosi si spegne la fiamma. Ad ossidazione terminata si aggiunge al liquido assai denso che è rimasto un egual volume di acqua, si raccoglie l'acido mucico sopra un filtro di tela, lo si lava con acqua fredda e lo si fa asciugare all'aria. Per purificarlo lo si sospende in un po' di acqua e lo si neutralizza alla ebollizione con carbonato ammonico; il sale ammonico separato per cristallizzazione si sottopone a cristallizzazioni ripetute ed infine si decompone con acido nitrico diluito. L'acido mucico riprecipitato è raccolto, lavato con acqua ed essiccato a 100° .

122. Acido saccarico

L'ossidazione del glucosio con acido nitrico conduce all'acido saccarico, isomero del precedente. Si riscaldano ad es. su bagno maria in una capsula di porcellana 50 g di glucosio con 350 g di acido nitrico della densità 1,15 e quando il glucosio ha reagito totalmente si concentra sino a sciroppo agitando continuamente, poi si torna ad aggiungere un po' di acqua ed a concentrare arrestando però l'operazione quando il liquido comincia ad imbrunire. Si neutralizza allora con carbonato di piombo trasformato in poltiglia acquosa, poi si filtra, si sospende il precipitato in acqua e lo si decompone con idrogeno solforato gassoso; dopo separazione del solfuro di piombo si concentra il filtrato nel

vuoto. L'acido saccarico è molto solubile in acqua e per riscaldamento si trasforma in un acido lattionico.

123. Acido levulinico

L'acido levulinico (beta-acetopropionico) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ è uno dei prodotti che si formano nella decomposizione degli essosi sotto l'azione degli acidi diluiti. Per la sua preparazione si parte dal levulosio o più comunemente dal saccarosio. Ad es. in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere riscaldato su bagno maria si introducono 50 g di zucchero, 100 cm^3 di acqua e 25 cm^3 di acido cloridrico, si prolunga il riscaldamento per parecchie ore sino a che cominciano a formarsi dei fiocchi bruni. A questo punto si filtra, si evapora il filtrato su bagno maria sino a consistenza sciropposa e si estrae ripetutamente con etere riunendo i diversi estratti eteri; dopo distillazione dell'etere si riprende il residuo con poca acqua calda e si fa cristallizzare a bassa temperatura. L'acido levulinico forma cristalli lamellari fondenti a $32,5^\circ$.

124. Acido piruvico

L'acido piruvico (acido alfachetopropionico) $\text{CH}_3\text{CO}\text{COOH}$ si ottiene per distillazione secca dell'acido tartarico:



La preparazione si conduce nel modo seguente: si mescolano intimamente 100 g di acido tartarico in polvere con 240 g di piro-solfato potassico finemente macinato e si introduce la miscela in una grossa storta della capacità di almeno 2 L riscaldata in bagno di olio ed unita ad un refrigerante discendente. Si riscalda elevando gradatamente la temperatura senza superare 220° . La miscela rigonfia fortemente e da essa si sviluppa una grande quantità di gas l'odore sgradevole, mentre distilla un liquido giallognolo costituito da una soluzione acquosa di acido piruvico. Quando non si osserva più la condensazione di goccioline oleose, si sottopone il liquido raccolto alla distillazione frazionata, tenendo separata la frazione che passa fra 130° e 180° , la quale si sottopone ad una nuova distillazione. L'acido piruvico bolle a 165° .

125. Acido diidrossitartarico

L'acido dichetosuccinico $\text{COOH}\text{CO}\text{CO}\text{COOH}$ è noto soltanto allo stato di biidrato a cui si dà comunemente la formula $\text{COOH}\text{C}(\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})_2\text{COOH}$ considerandolo come l'acido diidrossitartarico. Lo si ottiene dall'acido tartarico passando per l'etere dinitrotartarico. In un becher immerso in un bagno di acqua e ghiaccio si pongono 30 g di acido tartarico in polvere asciutta e vi si aggiunge una miscela formata da 13 g di acido solforico a 66°Bè , 16 g di acido solforico fumante a 30% di anidride solforica e 35 g di acido nitrico a 40°Bè , regolandone l'introduzione in modo che la temperatura non superi i 20° . Si ottiene una massa bianca gelatinosa costituita principalmente dall'acido dinitrotartarico $\text{COOH}\text{CHONO}_2\text{CHONO}_2\text{COOH}$ alla quale si aggiungono da 150 a 200 g di ghiaccio pesto agitando per qualche ora. In queste condizioni l'acido dinitrotartarico si idrolizza in acido diidrossitartarico sviluppando vapori nitrosi.

Quando questi hanno cessato di formarsi si neutralizza con carbonato sodico, per cui il sale di sodio dell'acido diidrossitartarico, che è poco solubile a freddo, si depona. Lo si raccoglie, lo si lava con acqua fredda e lo si fa asciugare a bassa temperatura. Per avere l'acido libero si sospende il sale in etere solforico e vi si fa passare una corrente di acido cloridrico gassoso evitandone un eccesso; si separa poi lo strato etero dalla cui evaporazione rimane l'acido diidrossitartarico in cristalli fondenti a $114^\circ\text{-}115^\circ$ poco stabili.

126. Cloruro di acetile

Il cloruro di acetile CH_3COCl si prepara per azione del tricloruro di fosforo sopra l'acido acetico:



Si impiega un palloncino da distillare della capacità di 250 cm^3 , il cui collo è chiuso da un buon tappo di sughero attraversato da una piccola ampolla a rubinetto mentre la tubulatura laterale è innescata in un refrigerante discendente; tutto l'apparecchio deve essere perfettamente secco e così pure il recipiente di raccolta del cloruro di acetile poiché questo composto è facilmente decomposto dalla umidità. Poiché la reazione è accompagnata da un copioso sviluppo di acido cloridrico, si lavora sotto una buona cappa di aspirazione. Si pongono nel palloncino 160 g di acido acetico glaciale e nell'ampolla 80 g di tricloruro di fosforo e si fa colare quest'ultimo goccia a goccia agitando leggermente e raffreddando con l'immergere il pallone in un bagno di acqua per assorbire il calore di reazione. Quando cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico si riscalda dolcemente a bagno maria per distillare il cloruro di acetile, raccogliendolo in un recipiente raffreddato per immersione in acqua. Il prodotto è inquinato da una piccola quantità di composti fosforiti e si purifica rettificandolo; il cloruro di acetile bolle a 51° .

127. Cloruro di laurile

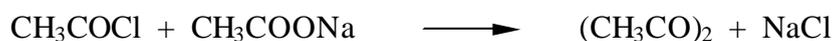
Il cloruro di laurile $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$ si ottiene invece per azione del pentacloruro di fosforo sopra l'acido laurico:



Si introducono in un pallone ad es. 100 g di acido laurico (vedi n. 83) e si aggiunge goccia a goccia un leggero eccesso di pentacloruro di fosforo; la reazione che si produce è assai energica e domanda molta attenzione. La si può moderare sciogliendo l'acido grasso in cloroformio. Quando lo sviluppo dell'acido cloridrico sta per cessare si riscalda su bagno maria per circa un'ora, poi si distilla l'ossicloruro di fosforo formatosi (bolle a 107°); il residuo contenente il cloruro di laurile si distilla nel vuoto: bolle a 135° - 145° sotto 10 mm.

128. Anidride acetica

I. Questo composto $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ si può preparare facendo reagire il cloruro di acetile sopra l'acetato di sodio anidro:



In un Pallone da distillare della capacità di 500 cm^3 unito ad un refrigerante verticale si introducono 80 g di acetato sodico anidro polverizzato (vedi n. 72) e dalla estremità libera del refrigerante si fanno colare poco a poco 50 g di cloruro di acetile. Si inizia tosto una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore; quando essa si modera si riscalda su bagno maria sino a che non si osserva più la condensazione di cloruro di acetile nel refrigerante. Si sostituisce allora il refrigerante verticale con uno discendente, si pone il pallone in un bagno di olio minerale e si distilla l'anidride acetica formatasi. Il prodotto greggio è nuovamente distillato in presenza di alcuni g di acetato sodico anidro. Costituisce un liquido incolore, d'odore pungente, che bolle a $139,5^\circ$.

II. Il cloruro di acetile può venir sostituito dal cloruro di solforale od anche dal cloruro di zolfo:



In un Pallone posto in bagno d'olio ed unito ad un refrigerante discendente, si introducono 45 g di acetate di sodio secco e 20 cm³ di cloruro di zolfo; la reazione, che tosto si inizia, viene completata per riscaldamento a 90°. Riducendo gradatamente la pressione a 60 mm. ed innalzando la temperatura a 140° l'anidride acetica distilla. La rettifica per allontanare le impurezze solforate presenti in piccola quantità.

129. Anidride succinica

Viene ottenuta per azione del pentacloruro di fosforo sopra l'acido succinico. In una storta riscaldata in bagno di olio e la cui estremità penetra in un recipiente collettore, si introducono 20 g di acido succinico ben essiccato per riscaldamento (al di sotto del punto di fusione) e 12 g di pentacloruro di fosforo; si porta la temperatura a 110°-120° e la si mantiene in questi limiti sino a che cessa lo sviluppo dell'acido cloridrico, poi la si innalza a 260°-270°. L'anidride succinica distilla raccogliendosi nel vaso collettore; la si purifica facendola cristallizzare dal cloroformio.

130. Formammide

I. La formammide (ammide dell'acido formico) si ottiene riscaldando il formiato di ammonio:



Il rendimento non è molto alto (difficilmente sorpassa il 70%) perchè tende ad avvenire la reazione inversa. Si riscaldano per 5 ore a 200°-230° in un tubo di vetro robusto, che si chiude poi alla lampada, 100 g di formiato ammonico cristallizzato; dopo raffreddamento si apre il tubo con precauzione e si trasporta il contenuto in un palloncino da distillare unito ad un refrigerante discendente e riscaldato a fuoco diretto. La frazione che distilla fra 190° e 215° si raccoglie a parte e si rettifica per distillazione nel vuoto. La formammide bolle a 210° sotto la pressione ordinaria subendo un principio di decomposizione; distilla inalterata a 105°-106° sotto 11 mm.

II. Si può ancora ottenerla per fissazione di acqua sopra l'acido cianidrico:



L'idratazione dell'acido cianidrico si compie in presenza di un acido minerale, ad es. acido solforico. Si pongono in un bicchiere tenuto immerso in una miscela di ghiaccio pesto e sale, 100 g di acido solforico monoidrato e quando la temperatura è scesa a -2° si aggiungono poco a poco 30 g di acido cianidrico (1); la reazione è esotermica ed è necessario mantenere la temperatura nel limite indicato per alcune ore, dopo di che è sufficiente che essa non salga sopra i 10°. Prende origine il solfato acido di formammide solido, il quale è raccolto dopo 5-6 giorni e sciolto in etere anidro; si fa gorgogliare una lenta corrente di ammoniaca gassosa e secca nella soluzione eterea mantenuta a 0° e dopo aver allontanato l'etere per distillazione si rettifica la formammide libera per distillazione nel vuoto come è detto in I.

131. Acetammide

L'acetammide CH₃CONH₂ si prepara riscaldando l'acetato di ammonio:



Si impiega una storta tubulata nella cui tubulatura si fa passare un termometro; dopo avervi introdotto l'acetato di ammonio cristallizzato si riscalda elevando gradatamente la temperatura sopra i 230°. Dapprima si libera dell'acqua e delle piccole quantità di acido acetico poi distilla l'acetammide come liquido oleoso incolore. Il prodotto greggio si purifica per rettificazione (bolle a

222°) oppure sciogliendolo a caldo nell'etere solforico; per raffreddamento si depone in cristalli incolori, aghiformi, inodori che fondono a 82° e vanno conservati in recipienti chiusi.

132. Ossammide

L'ossammide $(\text{CONH}_2)_2$ si ottiene con buona resa facendo reagire l'ossalato di etile con ammoniaca in soluzione acquosa:



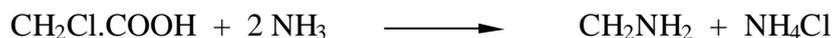
La reazione si effettua introducendo in un bicchiere l'estere ossalico ed un eccesso di ammoniaca concentrata; si agita a lungo preferibilmente con un agitatore meccanico; è necessario assorbire il calore di reazione tenendo immerso il bicchiere in un bagno di acqua fredda. Verso la fine si riscalda a bagno maria per rendere completa la trasformazione. Dopo raffreddamento si raccoglie l'ossammide, la si lava con poca acqua fredda e la si fa asciugare.

133. Glicocola

I. L'acido amminoacetico $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COH}$, indicato comunemente con i nomi di glicocola e di glicina, si può isolare dagli altri amminoacidi che prendono origine nella idrolisi della colla animale applicando il metodo che segue. In un pallone della capacità di circa un L si introducono 50 g di gelatina animale frantumata e 150 g di acido cloridrico concentrato e quando, dopo una buona agitazione, la gelatina si è disciolta, si unisce al pallone un refrigerante verticale e si fa bollire per circa 6 ore onde determinare la idrolisi della sostanza proteica. Il liquido è poscia concentrato nel vuoto sino a consistenza sciropposa e sciolto a caldo in circa 300 cm^3 di alcol assoluto; la soluzione è saturata di acido cloridrico gassoso e riscaldata su bagno maria per mezz'ora. Gli amminoacidi liberatisi nella idrolisi vengono così trasformati nei loro esteri etilici. Si raffredda in seguito tenendo il liquido per 48 ore nel ghiaccio pesto, per cui si depongono dei cristallini di cloridrato dell'estere etilico della glicocola, la cui separazione è favorita dalla introduzione nella soluzione fredda di un piccolo cristallo del medesimo composto che fa da "germe". Quando la cristallizzazione è terminata si raccolgono i cristalli per filtrazione alla pompa e si lavano con alcol assoluto. Le acque madri concentrate nel vuoto e poi addizionate di alcol assoluto saturato di acido cloridrico gassoso forniscono per raffreddamento prolungato altre quantità del cloridrato dell'estere etilico.

La saponificazione successiva dell'estere si raggiunge riscaldando con idrossido di bario aggiunto assieme ad un po' di acqua, in quantità eguale a circa il doppio del peso dell'estere; dopo due ore di ebollizione si filtra, si decompone il filtrato con la quantità strettamente necessaria di acido solforico diluito e dopo filtrazione si concentra su bagno maria sino a piccolo volume; per addizione al liquido sciropposo di alcol assoluto la glicocola cristallizza.

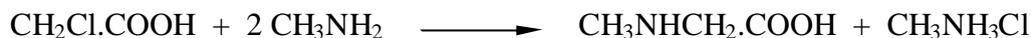
II. Per via sintetica la glicocola è ottenuta trattando l'acido monocloroacetico (vedi n. 76) con ammoniaca:



Si sciolgono 94 g di acido monocloroacetico in 4 L di ammoniaca della densità 0,90 e dopo una buona agitazione si chiude il recipiente e lo si lascia in riposo per 48 ore in un luogo fresco, dopo di che si concentra su bagno maria nel vuoto sino a volume di 200 cm^3 circa. Per addizione di 100 cm^3 di alcol metilico 95% e raffreddamento in ghiaccio pesto la glicocola si separa allo stato di cristalli; dopo 6-8 ore questi vengono raccolti, lavati con altro alcol metilico, poi con etere e purificati sciogliendoli nuovamente in un po' di acqua calda e dopo addizione di alcol metilico ricristallizzando la soluzione raffreddata.

134. Sarcosina

L'acido metilamminoacetico o sarcosina $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$, chiamata pure metilglicolla, si ottiene per azione della monometilammina sull'acido monocloroacetico:



Si scioglie del monocloroacetato di etile in una soluzione acquosa concentrata di metilammina e la soluzione è riscaldata in tubo chiuso a $120^\circ\text{-}130^\circ$ per qualche ora; dopo raffreddamento si apre il tubo, si travasa il contenuto in una capsula e lo si fa bollire con acqua di barite sino a che non si percepisce più l'odore caratteristico della metilammina. Si precipita allora con acido solforico diluito e dopo filtrazione si concentra fino a consistenza sciropposa; il liquido denso si addiziona di alcol, il quale fa precipitare il solfato dell'amminoacido. Lo si raccoglie, lo si lava con alcol freddo, lo si scioglie in acqua e poi lo si decompone con carbonato di bario precipitato; dopo filtrazione si concentra nuovamente sino a sciroppo e si pone il tutto in un luogo fresco. Al termine di qualche giorno la sarcosina è cristallizzata.

135. Betaina

I. La betaina o trimetilglicocolla si isola dalle melasse di barbabietola. Si prende ad es. 1 Kg di melassa e vi si aggiungono poco a poco 810 g di acido fosforico al 40%; dopo riscaldamento a 45° su bagno maria per due ore si filtra e si lascia cristallizzare l'acido glutammico passato in soluzione assieme alla betaina (lo si purifica eventualmente facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente). L'acqua madre è concentrata sino a che per raffreddamento lascia deporre il fosfato di betaina, il quale è raccolto e decomposto con la quantità necessaria di latte di calce. Dopo separazione del fosfato di calcio si aggiunge al filtrato un po' di nero animale, si riscalda su bagno maria per qualche tempo, si torna a filtrare e si concentra sino a secchezza. Il residuo si esaurisce con alcol bollente, il quale scioglie la betaina; dalla soluzione alcolica essa si depone poi in cristalli voluminosi.

II. Si può anche diluire la melassa con acqua e poi saturarla di acido cloridrico gassoso; dopo separazione del cloruro potassico depositatosi, si concentra sino a sciroppo, si riprende con alcol diluito e si tratta nuovamente con acido cloridrico gassoso. Si depone a freddo del cloridrato di betaina contenente ancora del cloruro potassico; si purifica per cristallizzazione dall'alcol diluito caldo, poi lo si decompone con ossido di argento precipitato di recente. Si filtra il cloruro di argento, si evapora a secco il filtrato e dal residuo si isola la betaina mediante estrazione con alcol bollente.

136. Glutammato di sodio

L'acido glutammico od amminoglutarico $\text{COOH.CHNH}_2\text{.(CH}_3)_2\text{COOH}$ si isola fra i prodotti della idrolisi del glutine, della caseina e di altre sostanze proteiche. Allo stato di sale di sodio, caratterizzato da un sapore gradevole di carne, si prepara riscaldando a temperatura moderata in una capsula di porcellana il glutine di frumento o di mais con il 20-25% di acido cloridrico N, controllando il procedere della idrolisi con la reazione del biureto. Si filtra, si neutralizza il filtrato con carbonato sodico, si concentra a bassa temperatura allontanando di tanto in tanto il cloruro sodico che si depone. Quando il liquido ha preso la consistenza sciropposa si precipita il glutammato di sodio con alcol.

137. Leucina

La leucina od acido alfa-amminoisocaproico $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ si ottiene nella forma racemica partendo dall'aldeide valerica, proveniente dalla ossidazione dell'alcol isoamilico

mediante la miscela solfocromica. Si sciolgono 50 g dell'aldeide in 100 cm³ di etere solforico anidro e raffreddando con ghiaccio si satura con ammoniaca gassosa secca, allontanando l'acqua che si è separata mediante un imbuto a rubinetto. La soluzione eterea è poi agitata con un po' di carbonato potassico anidro, filtrata e distillata nel vuoto a non oltre 25°. Il residuo oleoso formato dal valeraldeidato ammonico (CH₃)₂.CH.CH₂.CH(OH)NH₂, che sovente cristallizza, è subito introdotto in 100 cm³ di acqua, raffreddato con ghiaccio ed addizionato di 36 cm³ di acido cianidrico al 50%, che si aggiungono poco a poco sotto agitazione. Si lascia a sé la miscela per 12 ore, agitandola di tanto in tanto, poi si introducono 400 cm³ di acido cloridrico concentrato diluiti con 200 cm³ di acqua, per cui si separa un prodotto granuloso. Si aggiungono 200 cm³ di acqua, si fa bollire per circa 3 ore sino a soluzione completa e poi si evapora su bagno maria sotto la cappa sino a che cessa lo sviluppo di acido cloridrico. Il residuo è riscaldato con 60 cm³ di acqua e saturato leggermente di ammoniaca; per raffreddamento la leucina cristallizza. Viene raccolta per filtrazione alla pompa, lavata con acqua fredda, sciolta in molta acqua bollente e addizionata di un po' di nero animale; per raffreddamento del filtrato la leucina si separa in cristalli incolori fondenti a 293°-295°. Per concentrazione delle acque madri e successiva precipitazione con alcol si recupera una nuova quantità di leucina.

138. Cistina.

È l'acido diammino-ditiopropionico corrispondente alla formula COOH.CHNH₂.CH₂S.SCH₂.CHNH₂.COOH e proviene dalla cisterna od acido beta-solfidrilamminopropinico, prodotto di idrolisi delle sostanze proteiche solforate ed in particolare della cheratina (capelli, crini, unghie, corna, ecc.). Per la sua preparazione si parte ad es. da crini di cavallo, di cui se ne prendono 100 g che, dopo esser stati tagliati in piccoli pezzi, si fanno bollire per circa 8 ore con 300 cm³ di acido cloridrico al 30% in un pallone unito ad un refrigerante ascendente. Il liquido bruno che contiene i prodotti di idrolisi, è diluito con 800 cm³ di acqua e poi addizionato di potassa caustica al 33% sino a che possiede solo più una debole reazione acida. Durante la parziale neutralizzazione è necessario raffreddare per evitare che la temperatura si innalzi. Al liquido si aggiungono alcuni g. di nero animale e dopo buona agitazione lo si filtra. Il filtrato è neutralizzato esattamente con potassa caustica e poi lasciato per 5-6 giorni in un luogo fresco o meglio in una ghiacciaia. La cistina si depone poco a poco in cristalli, i quali sono raccolti, lavati con acqua fredda e purificati. A tale scopo si sciolgono nella minor quantità possibile di ammoniaca al 10% calda; si aggiunge un pizzico di nero animale, si fa bollire per alcuni minuti, si filtra e si riprecipita la cistina con acido acetico. Questo trattamento si ripete sino a che si ottiene un prodotto incolore. Dalle acque madri per concentrazione e raffreddamento si recupera dell'altra cistina.

139. Arabinosio

L'arabinosio CH₂OH.(CHOH)₃.CHO si ricava dalla gomma arabica: si sciolgono 100 g di questa in 100 cm³ di acqua e si acidifica la soluzione con acido cloridrico diluito e la si versa in un L di alcol metilico; precipita l'alcol arabinico che è raccolto, lavato, asciugato e dopo esser stato pesato viene fatto bollire per 14 ore a bagno maria con acido solforico N/100 di cui se ne prendono 10 cm³ per ogni g di acido arabinico. Si neutralizza poi con carbonato di bario e si filtra. Il liquido è versato lentamente in circa 2,5 L di alcol. Dopo filtrazione si evapora nel vuoto sino a sciroppo; aggiungendo un cristallino di arabinosio che fa da "germe" lo sciroppo non tarda a cristallizzare. Il prodotto è purificato per triturazione con alcol ed infine è essiccato nel vuoto a bassa temperatura.

140. Glucosio

I. Per realizzare su piccola scala la trasformazione dell'amido in glucosio (destrosio) rappresentabile con l'equazione seguente:



Si può procedere nel modo qui indicato. In un matraccio della capacità di un L si portano alla ebollizione 500 cm³ di acqua addizionata di 20 cm³ di acido solforico; intanto si spappolano 100 g di amido o di fecola in circa 250 cm³ di acqua in modo da avere una poltiglia omogenea che si introduce nella soluzione solforica agitando. Incomincia tosto la gelatinizzazione dell'amido e la sua idrolisi; la massa dapprima densa e lattiginosa diventa poco a poco fluida e trasparente; una sua porzione diluita con acqua ed addizionata di alcune gocce di soluzione di iodio, che all'inizio assumeva una colorazione azzurra, si colora in rosso violaceo, poi in giallo. Si continua a riscaldare e ad agitare (il riscaldamento va fatto a bagno maria e non a fiamma diretta, la quale può causare una decomposizione della sostanza organica con formazione di prodotti colorati in bruno) sino a che la soluzione di iodio da una colorazione gialla. Si neutralizza allora l'acido solforico aggiungendo a piccole porzioni circa 30 g di carbonato di calcio precipitato, poi si filtra il solfato di calcio che si è formato e si evapora il filtrato su bagno maria sino a consistenza quasi sciropposa.. Si tornano a filtrare le piccole quantità di solfato di calcio ancora separatesi e si continua a concentrare sino a che lo sciroppo segna alla ebollizione la densità di 1,29-1,30. Lasciando raffreddare in un ambiente a bassa temperatura il glucosio nel termine di qualche giorno assume lo stato cristallino.

II. Si può preparare il glucosio partendo dal saccarosio. A tale scopo in un pallone della capacità di 2 L si mescolano 1,5 L di alcol di 90° e 60 cm³ di acido cloridrico concentrato (d. 1,19); la miscela si riscalda su bagno maria a 45°-50° e la si addiziona di 500 g di zucchero comune, il quale si aggiunge a piccole porzioni agitando. Si continua a riscaldare per 2-3 ore alla temperatura indicata sino a che il saccarosio si è tutto disciolto ed invertito. La soluzione limpida è lasciata raffreddare, addizionata di alcuni cristalli di glucosio anidro che fanno da "germe" e lasciata in riposo per qualche giorno in un luogo fresco; di tanto in tanto si agita con un bastoncino di vetro per attivare la deposizione del glucosio. Quando la cristallizzazione è terminata lo si raccoglie su un filtro, lo si lava con alcol assoluto e lo si fa essiccare a dolce temperatura.

III. La depurazione del glucosio ottenuto nei modi precedenti si realizza mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcol, ma è più conveniente impiegare come solvente l'alcol metilico. Si riscalda questo alcol con un eccesso di glucosio, si filtra a caldo e si lascia raffreddare la soluzione limpida, agitandola di tanto in tanto; dopo 1-2 giorni si raccoglie il glucosio anidro che si è separato, lo si lava con poco alcol metilico freddo e lo si fa asciugare all'aria. Impiegando come solvente alcol metilico a 85-90% si possono ottenere in qualche settimana dei cristalli regolari di glucosio anidro.

141. Glucosazone

Per ottenere questo composto si sciolgono ad es. 2 g di fenilidrazina in 20 cm³ di acqua addizionati di 2 g di acido acetico glaciale e si aggiunge 1 g di glucosio sciolto in pochissima acqua addizionati di 2 g di acido acetico glaciale e si aggiunge 1 g di glucosio sciolto in pochissima acqua; riscaldando su bagno maria si forma prima il glucosio-idrazina C₆H₁₂O₅.N.NHC₆H₅ che poi reagisce con la rimanente quantità di fenilidrazina dando origine all'osazone C₆H₁₂O₄(N.NHC₆H₅)₂. Questo cristallizza in fini aghi gialli, i quali si raccolgono, si lavano con un po' di acqua e si fanno asciugare; fondono a 206°.

142. Levulosio

I. Il levulosio o fruttosio si può avere dallo zucchero invertito separandolo dal destrosio basandosi sulla differente solubilità in acqua del fruttosato e del destrosato tricalcico $C_6H_{12}O_6 \cdot 3CaO$. Si prepara una soluzione di zucchero invertito (vedi n. 146) proveniente ad es. da 100 g di saccarosio ed avente la densità di 1,04. Si prende un L di questa soluzione e dopo averla portata a $32^\circ-33^\circ$ la si addiziona di latte di calce proveniente da 45 g di calce spenta, in modo da avere un eccesso di idrossido di calcio indiscioltto. La miscela tiepida si filtra attraverso tela in un imbuto riscaldato affinché non avvenga alcuna cristallizzazione; il filtrato si lascia per qualche ora a 0° tenendo il recipiente immerso in ghiaccio pesto, poi si separa il levulosato di calcio precipitato. Poiché questo tende talvolta ad assumere lo stato di soprassaturazione conviene agitare il liquido filtrato. Il prodotto solido è lavato più volte in acqua ghiacciata, poi si spappola in acqua e si precipita la calce facendovi gorgogliare una corrente di anidride carbonica od aggiungendo una soluzione di acido ossalico; dopo filtrazione si concentra la soluzione di levulosio ad una temperatura di $50^\circ-60^\circ$, preferibilmente nel vuoto, sino ad ottenere uno sciroppo molto denso che talora spontaneamente o di solito sotto l'influenza di un po' di levulosio solido funzionante da "germe", si rapprende in una massa solida formata da finissimi cristallini. La si asciuga tenendola per qualche tempo in un essiccatore ad acido solforico.

La cristallizzazione del levulosio avviene meglio dalle sue soluzioni in alcol metilico od amilico.

II. Il levulosio può essere ottenuto per idrolisi della inulina, levulosano contenuto nelle radici di cicoria, nei tuberi dell'asfodelo, della dalia, del topinambur, ecc.; questi ultimi costituiscono la materia prima più conveniente. Essi vengono tagliati in fette sottili, che si fanno macerare in acqua leggermente alcalinizzata e riscaldata a 80° ; la decozione filtrata è in seguito leggermente acidificata con acido cloridrico e riscaldata alla ebollizione onde provocare la idrolisi della inulina. Quando la quantità di levulosio formatasi ha raggiunto il suo massimo si raffredda rapidamente, si neutralizza esattamente con carbonato sodico, si filtra e si concentra sino a sciroppo preferibilmente nel vuoto; durante la prima fase della concentrazione si aggiunge un po' di nero animale per fissare le sostanze coloranti, filtrando dopo qualche minuto. Il liquido sciropposo si agita con 3-4 volte il suo volume di alcol assoluto freddo, poi si abbandona in un luogo fresco per la cristallizzazione.

143. Mannosio

Questo isomero del glucosio si ottiene partendo dai cascami di corono (avorio vegetale). Si prendono ad es. 200 g di cascami e si fanno bollire per 8-10 ore con 400 cm^3 di acido cloridrico al 6%; si filtra a caldo su tela e si decolora il filtrato riscaldandolo per 10 minuti circa con un cucchiaino di nero animale. Dopo nuova filtrazione, il liquido viene neutralizzato con soda caustica e addizionato di 50 g di fenilidrazina sciolta in 100 cm^3 di acido acetico al 25%. Per riposo si separa il mannosoidrazone che dopo qualche ora è raccolto, lavato con acqua fredda e decomposto. A tale scopo 50 g dell'idrazone vengono introdotti poco a poco in un L di acqua bollente addizionata di 24 g di aldeide benzoica; l'idrazone si scioglie lentamente liberando il mannosio e formando il benzalaldeideidrazone insolubile. Dopo 40-45 minuti si filtra, si estrae il filtrato con etere per allontanare l'aldeide benzoica ancora libera, si concentra il liquido acquoso, lo si decolora con nero animale e poi lo si evapora nel vuoto sino a sciropposo. Aggiungendo un cristallino di mannosio che fa da "germe", il liquido sciropposo si rapprende dopo qualche tempo in una massa solida che si fa asciugare fra alcuni fogli di carta da filtro.

144. Galattosio

Lo si prepara per idrolisi del lattosio facendolo bollire per 2 ore con acido solforico al 2%; dopo eliminazione dell'acido solforico con carbonato di bario, si filtra su nero animale e si concentra il filtrato sino a sciroppo molto denso, il quale viene addizionato a $60^\circ-70^\circ$ della metà del suo volume di una miscela formata per $2/3$ da alcol metilico e per il rimanente da alcol etilico. Si lascia 4 giorni a bassa temperatura affinché avvenga la cristallizzazione, la quale si facilita con l'introduzione di

qualche cristallino di galattosio. Si raccoglie la massa cristallina la si lava con un po' di alcol metilico e poi con alcol etilico di 95° e la si asciuga. Per purificare il galattosio così ottenuto lo si scioglie in acqua in modo da avere una soluzione al 25%, che si addiziona di qualche cm³ di acido acetico, si concentra sino al 75% e si precipita con alcol.

145. **Saccarosio**

Il saccarosio C₁₂H₂₂O₁₁ costituisce lo zucchero comune che si ricava dalla canna da zucchero o dalla bietola. Per una preparazione dimostrativa si prendono alcune bietole della varietà saccarifera e dopo aver esportato le foglie, il colletto e le piccole radicele, si lavano con acqua, si grattugiano riducendole in polpa fina che si comprime in un torchio raccogliendo il succo zuccherino. Dopo una prima spremitura si inumidisce il residuo con un po' di acqua calda e si comprime nuovamente riunendo il nuovo liquido che cola a quello precedente. L'operazione si ripete ancora una volta. Si aggiungono poi per ogni L di succo da 8 a 10 g di calce spenta spappolata in un po' di acqua, si agita per alcuni minuti, poi si filtra; il residuo è lavato una o due volte con poca acqua fredda ed il liquido di lavaggio si aggiunge alla soluzione filtrata. Si elimina in seguito la calce facendo gorgogliare nella soluzione una lenta corrente di anidride carbonica sino a che una goccia del liquido posta sopra una cartina alla fenoltaleina non la colora più in rosso. Si torna a filtrare, poi si concentra il filtrato su bagno maria e quando il volume del liquido è ridotto a circa 1/3 del primitivo si aggiunge un cucchiaino di nero animale, si fa bollire per 5 minuti e si filtra. Si concentra il filtrato sino a che una goccia del liquido sciropposo schiacciata fra il pollice e l'indice forma, quando le dita sono allontanate bruscamente, un filo che si rompe lasciando due sporgenze solide. Si abbandona allora lo sciroppo in un luogo fresco ove poco a poco esso si rapprende in una massa cristallina leggermente giallognola costituita da saccarosio quasi puro.

146. **Zucchero invertito**

Come è noto questo nome è dato alla miscela di destrosio e di levulosio proveniente dalla idrolisi del saccarosio. Per prepararlo si introducono ad es. 75 g di zucchero comune in 100 cm³ di acqua addizionata di 5-6 gocce di acido cloridrico e riscaldata su bagno maria; quando lo zucchero è passato in soluzione si continua a riscaldare ancora per alcuni minuti, poi si raffredda rapidamente immergendo il recipiente in un bagno di acqua corrente. Nella maggior parte dei casi la debole acidità minerale della soluzione non nuoce; in caso contrario la si neutralizza con la quantità strettamente necessaria di carbonato sodico. La soluzione concentrata su bagno maria cristallizza per raffreddamento. Partendo da una soluzione di saccarosio a 80% non è necessaria la concentrazione; lo zucchero invertito si rapprende in una massa cristallina per semplice raffreddamento.

147. **Maltosio**

Il maltosio o zucchero di orzo è un isomero del saccarosio che si può preparare nel modo seguente. Si prendono dei semi di orzo di buona qualità, si lasciano rammollire in acqua per 24 ore, poi dopo averli collocati fra due tele che si mantengono costantemente umide si pongono in un ambiente a temperatura costante di 15°-16° lasciandoli germinare.

Quando le radichette, in numero da 7 a 9, hanno raggiunto una lunghezza pari a 2-2,5 volte quella del chicco si ha il così detto "malto secco", che fatto seccare in stufa a 70°-75° fornisce il "malto secco" conservabile.

Ciò fatto si prepara una salda d'amido introducendo in circa 700 cm³ di acqua quasi bollente un latte di amido ottenuto spappolando 200 g di amido o di fecola in 200 cm³ di acqua; si agita e quando l'amido si è gelatinizzato, si spegne la fiamma, si lascia raffreddare facendo macerare per qualche ora 14 g di malto secco in 80 cm³ di acqua. Si lascia reagire mantenendo la temperatura tra 40 e 45°

ed agitando. Dopo circa un'ora sotto l'azione della diastasi del malto la trasformazione dell'amido in maltosio è praticamente completa; si porta alla ebollizione onde distruggere il fermento e si filtra a caldo. La soluzione limpida si evapora su bagno maria sino a sciroppo, il quale è poi agitato con alcol di 90°; questo scioglie il maltosio lasciando indissolte le destrine. Si decanta lo strato alcolico, si evapora il solvente su bagno maria, si riprende il residuo con alcol assoluto bollente e si tiene la soluzione in un ambiente fresco; dopo alcuni giorni il maltosio cristallizza. La cristallizzazione è favorita dalla introduzione di alcuni cristallini di maltosio che fanno da "germe". Ripetendo il trattamento con alcol assoluto bollente si ottiene il maltosio puro, ciò che si riconosce per il suo potere rotatorio specifico costante.

148. **Lattosio**

Il lattosio o zucchero di latte, altro isomero del saccarosio, si ricava dal siero di latte, residuo della preparazione dei formaggi o della caseina (vedi questa al n. 546). Se il siero è molto acido lo si neutralizza parzialmente separando il coagulo formatosi, poi lo si concentra su bagno maria sino a che esso segna 15°-17°Bé; a questo punto lo si addiziona di un po' di acido acetico (g 0,01 di acido acetico glaciale per ogni L di siero primitivo), di altrettanto di solfato di magnesio o di alluminio e poi di nero animale e si continua a far bollire per qualche minuto. Dopo filtrazione si prosegue la concentrazione, preferibilmente nel vuoto, sino a raggiungere i 35°-36° Bé a caldo, poi si lascia cristallizzare per alcuni giorni in ambiente fresco.

149. **Metilglucoside**

L'alfa-metilglucoside $C_6H_{11}O.CH_3$ si ottiene sciogliendo 20 g di glucosio anidro in 120 g di alcol metilico saturato di acido cloridrico gassoso; si abbandona la miscela alla temperatura dell'ambiente per alcune ore sino a che una porzione del liquido, diluita con acqua, riduce appena il reattivo di Feeling. Il liquido, leggermente colorato in giallo, è versato in 20 cm³ di acqua ghiacciata e neutralizzato con carbonato di bario. Dopo filtrazione si evapora nel vuoto a 45°-50° sino a consistenza sciropposa, poi si riprende il residuo con alcol assoluto e si evapora la soluzione alcolica su bagno maria. Il liquido sciropposo che rimane è ripreso nuovamente con alcol assoluto freddo e la soluzione è abbandonata alla cristallizzazione; questa si facilita per addizione di etere. Il metilglucoside separatosi si purifica facendo ricristallizzare dall'alcol assoluto bollente.

150. **Pentaacetilglucoside**

I. La forma alfa di questo glucoside è ottenuta riscaldando il glucosio anidro con anidride acetica in presenza di cloruro di zinco. In un palloncino unito ad un refrigerante a ricadere si scioglie circa un g di cloruro di zinco anidro in 20 cm³ di anidride acetica riscaldando alla quasi ebollizione e si aggiungono 5 g di glucosio anidro polverizzato, il quale si scioglie con viva reazione. Quando questa è meno energica si continua a far bollire per circa 10 minuti poi si travasa il liquido giallo in una capsula e lo si evapora a bagno maria sino a residuo solido, il quale è ripreso due volte con alcol e evaporato nuovamente. Il residuo è ancora disciolto in un po' di alcol caldo e la massa cristallina che si separa per raffreddamento è lavata con acqua fredda, poi è nuovamente sciolta in circa 4 volte il suo peso di alcol assoluto bollente; dopo riscaldamento per qualche minuto con nero animale si filtra e si lascia cristallizzare. L'alfa-penta-acetilglucoside fonde a 111°-112°.

II. L'isomero beta è invece ottenuto acetilando il glucosio con anidride acetica in presenza di acetato sodico. Si riscaldano ad es. 3 g di glucosio anidro polverizzato con 12 g di anidride acetica e 1,5 g di acetato sodico disidratato; si precipita in seguito con acqua, si tritura il prodotto con una soluzione diluita di soda sino a il prodotto con una soluzione diluita di soda sino a neutralizzazione e dopo lavaggio con acqua si fa essiccare. Il prodotto secco si scioglie successivamente in 10-12

cm³ di alcol a 95° bollente; dalla soluzione il glucoside cristallizza in aghi setacei che si fanno ancora ricristallizzare due volte dall'alcol onde averli più puri.

151. **Amigdalina.**

Questo glucoside naturale della formula greggia C₂₀H₂₇O₁₁N si ricava dalle mandorle amare sgrassate e cioè dai panelli provenienti dall'estrazione dell'"olio di armelline" cioè dell'olio contenuto nelle mandorle amare, in quelle dei frutti del pesco, dell'albicocco, ecc. I panelli polverizzati si esauriscono con alcol di 50° bollente; la soluzione alcolica si concentra sino ad ¼ del volume primitivo e viene poi addizionata di etere; l'amigdalina precipitata si raccoglie, si lava con l'etere e si purifica rifacendola cristallizzare dall'alcol bollente.

152. **Sinigrina**

La sinigrina o mironato potassico C₁₀H₁₈NS₂O₁₀K è il glucoside dei semi della senape nera e lo si ricava dalla farina recente di senape essiccandola a 105° per annichilire il fermento mirosina pure contenuto nei semi impedendo che esso scinda il glucoside nei suoi costituenti: glucosio, bisolfato potassico e isotiocianato di allile (vedi n. 194); la farina essiccata si esaurisce con l'etere che toglie l'olio grasso, poi con alcol di 50° che si scioglie il mironato potassico. Evaporando l'estratto alcolico la sinigrina cristallizza in prismi rombici, i quali si purificano per ricristallizzazione dall'alcol di 85°.

153. **Salicina**

Questo glucoside delle formula C₆H₄(OC₆H₁₁O₅).CH₂OH si ricava dalla corteccia del salice (particolarmente adatta è la varietà helis o salice rosso). La corteccia tritata è esaurita con acqua bollente; l'estratto si concentra a bagno maria, si lascia digerire a blando calore per 24 ore con litargirio o meglio con idrossido di piombo onde precipitare il tannino, le sostanze gommose, gli albuminoidi, ecc. Dopo filtrazione si allontana il piombo passato in soluzione mediante una corrente di idrogeno solforato, si filtra e si evapora sino a consistenza sciropposa. La salicina si depone in cristalli, i quali si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua bollente e se occorre decolorandoli con nero animale. Forma cristalli aghiformi sericei, assai amari, fondenti a 201°.

154. **Esculina**

Si ricava dalla corteccia dell'ippocastano (castagno d'India). Essa viene triturata finemente e poi esaurita con ammoniaca diluita; il liquido è concentrato, impastato con la quantità necessaria di sabbia silicea e dopo essiccamento la massa viene esaurita a caldo con alcol di 95°. La soluzione alcolica abbandona per raffreddamento dei cristalli di esculina, che si purificano facendoli nuovamente cristallizzare dall'alcol. Si presenta in cristalli prismatici incolori fondenti verso 160°.

155. **Saponina**

I. Dalle radici della saponaria rossa (*Saponaria officinalis* Linn.) si estrae la saponina (indicata con il nome di saporubrina) estraendo con acqua calda le radici essiccate e macinate, l'estratto acquoso si evapora sino a secco e preferibilmente a bassa temperatura ed il residuo è fatto bollire con alcol di 80°. Si filtra a caldo; per raffreddamento si deposita la saponina allo stato impuro. Onde privarla delle sostanze estranee la si scioglie in acqua calda e si aggiunge alla soluzione un leggero eccesso di acqua di barite; si raccoglie il precipitato, lo si sospende in alcol diluito e nella sospensione si fa gorgogliare dell'anidride carbonica la quale precipita il carbonato di bario rigenerando la saponina. Dopo nuova filtrazione si distilla l'alcol ed il residuo si polverizza.

II. Dai frutti dell'ippocastano,(castagne d'India) si ricava una saponina procedendo nel modo seguente: i frutti sono decorticati ed i cotiledoni vengono tagliati in fette sottili che si fanno seccare a 70°-75° e poi macinare. La polvere bianco giallastra si estrae a caldo con alcol di 95°. L'estratto alcolico è addizionato di un eccesso di acqua di barite, procedendo successivamente come è indicato in I.

156. Amido

I. L'amido o amiloso, che si rappresenta con la formula semplice $C_6H_{10}O_5$ si ricava dalla farina di frumento separandolo dal glutine per manipolazione sotto un getto di acqua. Si prendono ad es.

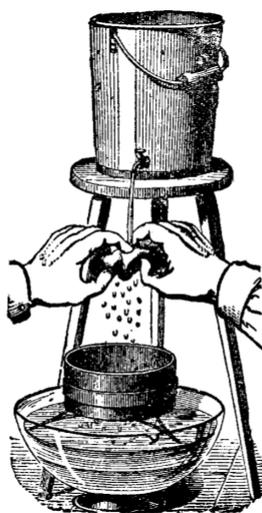


Fig. 4. - Estrazione dell'amido dalla farina di grano.

100 g di farina e si impastano accuratamente con poca acqua in modo da ottenere una pasta omogenea, ben legata e piuttosto dura, la quale si abbandona in riposo per circa un'ora. In seguito si pone sotto un sottile getto di acqua un grosso vaso raccogliatore ricoperto da un setaccio a maglie molto fini e si manipola il pezzo di pasta fra le dita tenendolo continuamente sotto il getto di acqua. Il glutine si agglomera lasciando che l'acqua trascini i piccoli granuli di amido, che passano attraverso il setaccio mentre i frammenti di glutine eventualmente staccatisi vi sono trattenuti. Quando l'acqua che cola dalla pasta glutinosa non è più lattescente l'operazione è terminata. Si lascia allora in riposo il liquido raccolto nel vaso; l'amido si deponde sul fondo in uno strato bianco compatto, che si lava due o tre volte con acqua per decantazione, poi si raccoglie su una tela, si lascia gocciolare bene, si comprime per eliminare la maggior parte dell'acqua trattenuta ed infine si fa essiccare all'aria. L'amido così ottenuto contiene ancora delle piccole quantità di sostanze proteiche.

II. Per isolare l'amido contenuto nei chicchi di riso è necessario procedere nel modo seguente: 100 g di riso vengono ricoperti di una soluzione di soda caustica al 0,5% rimovendoli di tanto in tanto; quando dopo 12-24 ore si sono completamente rammolliti tanto da poter essere schiacciati fra le dita con tutta facilità, si separano dalla soluzione alcalina e si trituran in un mortaio trasformandoli in una pasta fina omogenea. Si sospende questa in molta acqua agitandola energicamente; il liquido lattiginoso risultante si passa attraverso un setaccio a maglie molto fitte onde trattenere il glutine non disciolto dalla soda caustica ed i frammenti dei chicchi non disfatti, poi si abbandona al riposo. L'amido depositatosi è lavato più volte per decantazione con acqua, poi è raccolto su tela, spremuto e fatto asciugare.

II. Per estrarre la fecola dalle patate si sbucciano queste, poi si riducono in polpa fina mediante una grattugia e si manipola la polpa fra le dita sotto un getto di acqua procedendo come è stato detto per l'amido di frumento.

IV. La "salda di amido" impiegata da es. nell'analisi iodometrica si prepara nel modo seguente: si impastano 5 g di amido con una piccola quantità di acqua fredda e si versa lentamente e sotto agitazione la poltiglia in una capsula di porcellana contenete un l. di acqua portata alla ebollizione. Si continua a far bollire ancora per qualche minuto, poi si raffredda piuttosto rapidamente, si lascia in riposo per tutta la notte e successivamente si filtra raccogliendo il filtrato in piccole bottiglie ben lavate. Si sterilizza la salda immergendo le bottiglie sino al collo in un bagno di acqua che si riscalda alla quasi ebollizione per circa due ore, poi si chiudono con un tappo sterilizzato anch'esso per passaggio alla fiamma. La salda di amido così preparata si conserva a lungo senza subire degradazioni perché le bottiglie non vengono aperte.

157. Amido solubile

L'amido solubile chiamato anche amilodestrina, si prepara di solito facendo agire sopra l'amido delle soluzioni ossidanti diluite; indichiamo i seguenti due metodi di preparazione:

I. Si spappolano ad esempio 100 g di fecolain una soluzione di g 0,75 di bicromato potassico in 150 cm³ di acido cloridrico al 10%, agitando energicamente; dopo circa 24 ore il bicromato alcalino è quasi totalmente ridotto e la soluzione ha preso una colorazione verde. Si completa la riduzione aggiungendo una piccola quantità di bisolfito o solfito sodico, poi si raccoglie la fecola su un filtro di tela, la si lava ripetutamente con acqua e dopo averla spremuta la si fa asciugare all'aria oppure in stufa ma a bassa temperatura.

II. Si spappolano 100 g di amido in 150 cm³ di acido cloridrico al 10% e si aggiungono poco a poco e sotto agitazione g 0,3 di permanganato potassico sciolti in circa 25 cm³ di acqua. Dopo circa un'ora si raccoglie l'amido per filtrazione, lo si lava prima con acqua, poi con una soluzione diluita di bisolfito sodico e successivamente con acqua, poi dopo spremitura lo si fa essiccare nel modo indicato in I.

158. Destrina

Una buona destrina si prepara nel modo seguente: si impastano 100 g di amido o di fecola con 30 cm³ di acqua addizionata di 5-6 gocce di acido nitrico concentrato; si allarga la pasta in strato sottile su una lastra di vetro od un piatto di maiolica che viene collocato in una stufa riscaldata a 120°. Si mantiene questa temperatura per circa 2 ore, rimuovendo la polvere di tanto in tanto.

Per purificare la destrina greggia così ottenuta la si scioglie in 4-5 volte il suo peso di acqua, si filtra su tela la soluzione densa e poi la si versa in piccolo getto in circa 6 volumi di alcol di 95° agitando vivamente. La destrina precipita in fiocchi, mentre gli zuccheri formati per idrolisi profonda passano in soluzione nell'alcol. Si raccoglie il precipitato sopra un filtro, lo si lava ancora con alcol, lo si asciuga spremendolo prima fra alcuno fogli di carta da filtro poi esponendolo all'aria ed infine lo si polverizza. Va conservato in recipiente chiuso.

159. Cellulosio

I. Il cellulosio o cellulosa di purezza elevata è rappresentato dal "cotone idrofilo". Un prodotto di buona purezza si ottiene facendo bollire per 45-60 minuti del cotone cardato con una soluzione di soda caustica al 2% avendo cura di mantenere le fibre costantemente immerse nel liquido; si tolgono poi le fibre, si spremono e si lavano a lungo con acqua. Successivamente si sospendono in acqua distillata e vi si fa gorgogliare per circa mezzora una corrente di anidride carbonica. Si tornano a lavare ed infine si asciugano in stufa a 100°-105°.

II. L' "alfa-cellulosio" si prepara introducendo 35 g di cellulosa chimica commerciale seccata all'aria in 500 cm³ di soluzione di soda caustica al 17,5%; dopo macerazione per 45 minuti alla temperatura ordinaria, si filtra su lastra di porcellana porosa, si sprema, si lava con 150 cm³ di soda

caustica al 8% e poi con acqua. Si neutralizza con acido acetico al 10% e poscia si torna a lavare con acqua sino a reazione neutra. Si essicca a 100°-105°.

Dal filtrato alcalino ottenuto dopo macerazione si precipita il “cellulosio beta” per acidificazione con acido acetico; nel nuovo filtrato esiste il “cellulosio gamma”.

III. Una varietà di cellulosio “rigenerato” si ottiene precipitando il cellulosio disciolto nel reattivo di Schweizer. Questo è costituito da una soluzione di idrossido di cuproammonio (idrossido di cupritetrammino) preparata sciogliendo 2 p. di ossido di rame precipitato di recente da solfato di rame e soda caustica¹ in 10 p. di ammoniaca della densità di 0,91. Immergendo nel reattivo le fibre di cotone queste gonfiano poco a poco, prendendo un'apparenza gommosa, poi finiscono per sciogliersi formando una soluzione assai vischiosa. Addizionandola di una grande quantità di acqua e di alcool precipita il cellulosio rigenerato; lo si raccoglie, lo si lava prima con acqua acidificata con acido solforico, poi con acqua distillata e si fa asciugare all'aria.

160. Pectina

Il prodotto indicata in commercio con il nome di pectina risulta costituito da una miscela di idratopectina, di arabano e di acido peptico in parte libero ed in parte libero in parte salificato; l'idratopectina ha una composizione variabile a seconda della materia prima da cui proviene (agrumi, mele, barbabietole, ecc). Indichiamo sommariamente il modo di procedere per ricavare una pectina dalle mele. Convieni partire da quelle immature che sono più ricche di protopectina; dopo torchiatura si riscaldano le polpe per alcuni minuti a 95°-100° onde annichilire i fermenti e coagulare le proteine solubili, poi si trattano per alcune ore con acido cloridrico a 1% riscaldando a 50°-60°. Dopo filtrazione si neutralizza l'estratto acquoso, si concentra sino a sciroppo a bassa temperatura e si aggiunge un eccesso di alcol; la pectina precipitata è raccolta, fatta asciugare e polverizzata.

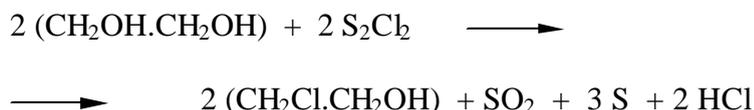
161. Cloridrina etilenica

I. La cloridrina etilenica $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{OH}$, che è il monoestere cloridrico del glicole etilenico, si ottiene per azione diretta dell'acido cloridrico gassoso sopra il glicole:



Si fa passare una lenta corrente di acido cloridrico gassoso e secco attraverso al glicole etilenico riscaldato a 148°-150° in un pallone unito ad un refrigerante discendente; la cloridrina distilla man mano che si forma e si condensa nel refrigerante. La resa non è però molto elevata.

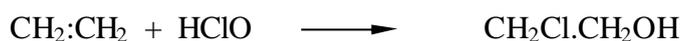
II. Il rendimento è migliore se la clorurazione del glicole etilenico viene effettuata con cloruro di zolfo:



In un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, la cui estremità superiore è collegata ad un tubo ad U ripieno di cloruro di calcio fuso, si introducono 100 g di glicole etilenico e 250 g di cloruro di zolfo; si riscalda a bagno maria per 2-3 giorni, poi si diluisce il contenuto del pallone con etere, si separa la soluzione eterea, la si asciuga con carbonato potassico umido, poi si asciuga su carbonato potassico disidratato di recente e si distilla infine l'etere. Il residuo si rettifica; la cloridrina etilenica bolle a 129,5°.

¹ Si veda la preparazione n. 235 descritta nel mio libro “Guida pratica per la preparazione dei Prodotti chimici Prodotti Minerali

III. Si può ancora ottenerla fissando una molecola di acido ipocloroso ad una di etilene:



In un pallone immerso in ghiaccio pesto si introduce una soluzione limpida concentrata di cloruro di calce e vi si fa passare contemporaneamente una corrente di etilene ed una di anidride carbonica; i due gas debbono gorgogliare lentamente. L'anidride carbonica decompone il cloruro di calce mettendo in libertà l'acido ipocloroso, il quale è tosto fissato dall'etilene; nel mentre precipita il carbonato di calcio. Quando la decomposizione del cloruro di calce è terminata si filtra e si satura la soluzione acquosa della cloridrica etilenica con sale per cui essa si separa in gran parte dall'acqua e la si toglie con l'aiuto di una boccia separatrice. Quella che rimane ancora disciolta si recupera per estrazione con etere.

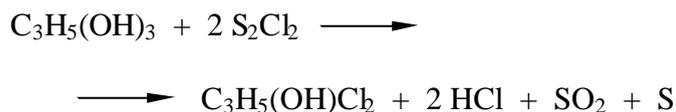
162. Monocloridrina

Con questo nome si indica la alfa-monocloridrina della glicerina $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ che si prepara facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nella glicerina riscaldata a 110° - 120° sino a che si è avuto un aumento di peso del 30%; si distilla in seguito nel vuoto il prodotto raccogliendo la frazione che passa da 110 a 130° sotto vuoto di 2 mm; si rettifica ancora preferibilmente sotto 1 mm, nella quale condizione l'alfa-monocloridrina bolle a 98° - 100° . E alla glicerina si aggiunge 1-2 g di acido acetico glaciale la clorurazione avviene meglio ma il prodotto contiene delle piccole quantità dell'acetato di monocloridrina.

163. Dicloridrina

I. La alfa-dicloridrina glicerica $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{Cl}$ o cloridrica simmetrica si ottiene facendo passare acido cloridrico gassoso sulla glicerina riscaldata a 130° ed addizionata di 4-5% di acido acetico glaciale; il prodotto della clorurazione viene distillato nel vuoto e la dicloridrina è rettificata bolle a 174° - 175° sotto 760 mm, a 92° sotto 140 mm).

II. La clorurazione della glicerina può essere effettuata con il cloruro di zolfo:



Si pongono 100 g di glicerina concentrata in un pallone da 500 cm^3 chiuso da un tappo biforcuto; in uno dei fori si fa passare un imbuto a rubinetto il cui tubo peschi nella glicerina, mentre nell'altro si innesta un refrigerante ascendente. Si immerge il pallone in un bagno di acqua salata bollente e dall'imbuto si fanno scendere a poco a poco 250 g di cloruro di zolfo. Quando, dopo qualche ora cessa lo sviluppo dell'anidride solforosa e dell'acido cloridrico si toglie il refrigerante, si riscalda ancora per un'ora in pallone aperto, poi dopo raffreddamento si estrae con etere. La soluzione eterea è distillata su bagno maria per recuperare il solvente; il residuo è rettificato.

164. Epicloridrina

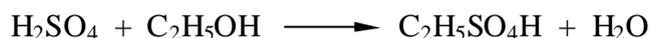
Questo composto a cui corrisponde la formula $\text{CH}_2\text{Cl}.\underset{\text{O}}{\text{CH}}.\text{CH}_2$ si ottiene trattando la dicloridrina con

una soluzione di potassa o di soda caustica la quale provoca la eliminazione di una molecola di acido cloridrico. A tale scopo si aggiungono poco a poco 45 g di idrossido di potassio sciolti in 100 cm^3 di acqua in 50 g di dicloridrina, avendo cura che il liquido non si riscaldi. Dopo qualche ora di riposo si estrae a più riprese l'epicloridrina formatasi con etere e gli estratti eterei riuniti sono

dapprima asciugati su solfato di sodio anidro, poi distillati per recuperare il solvente; il residuo oleoso viene rettificato raccogliendo a parte la frazione che passa da 115° a 120° (l'epicloridrina bolle a 118.5°).

165. Etilsolfato di bario

È il sale più interessante dell'acido etilsolforico o solfato acido di etile. Per ottenerlo si versano dolcemente 50 cm³ di acido solforico concentrato in egual volume di alcol di 95° e si riscalda la miscela per circa un'ora a 50°-55°, lasciando in seguito in riposo per 24 ore in un luogo caldo affinché si completi la reazione:



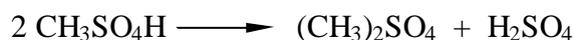
Si versa poi il liquido in circa 500 cm³ di acqua ghiacciata e dopo una buona agitazione si neutralizza aggiungendo a piccole porzioni del carbonato di bario precipitato. L'acido etilsolfonico passa allo stato di sale di bario solubile in acqua, mentre l'acido solforico in eccesso si trasforma in solfato di bario insolubile. Quando è cessata l'effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica si riscalda dolcemente su bagno maria per 15-20 minuti, poi si filtra, si evapora il filtrato in una capsula aggiungendo ancora un pizzico di carbonato di bario e quando è stata raggiunta la densità di 1,5 (48°Be) alla ebollizione, si filtra a caldo raccogliendo il liquido limpido in un cristallizzatore. Per raffreddamento l'etilsolfato di bario si depone in cristalli tabulari biidrati, che si raccolgono e si fanno asciugare fra due fogli di carta da filtro.

166. Solfato di metile

Corrisponde alla formula (CH₃)₂SO₄ e costituisce un liquido oleoso, bollente a 188°, tossico; si eviti di respirare i vapori ed anche il suo contatto con la pelle. Lo si prepara distillando l'acido metilsolforico, il quale prende origine nella reazione fra l'alcol metilico e l'acido clorosolfonico:



In un palloncino da distillazione avente la capacità di 250 cm³ si pongono 100 g di cloridrica solforica, poi si chiude con un tappo di gomma attraversato da un termometro e da una piccola ampolla a rubinetto la cui estremità deve essere capillare, ricurvata verso l'alto e scendere sotto il livello dell'acido clorosolfonico. Nell'ampolla si introducono 30 g di alcol metilico assoluto. Si unisce il tubo laterale del palloncino ad una boccia di lavaggio contenente un po' di acido solforico concentrato ed unita a sua volta ad un tubo che si fa penetrare in un recipiente contenente dell'acqua in modo che l'estremità del tubo sia a 1-2 cm sopra il livello dell'acqua; l'acido cloridrico liberato nella reazione viene così assorbito dall'acqua e non si disperde nell'ambiente. Si raffredda il pallone immergendolo in una miscela di 3 p. di ghiaccio e 1 p. di sale da cucina e quando la temperatura è scesa a -15° circa si lascia cadere goccia a goccia l'alcol metilico, agitando ed avendo cura di non sorpassare i -5°. Quando, dopo un'ora e mezza tutto l'alcol è stato introdotto si lascia in riposo per 2-3 ore senza più raffreddare, poi si colloca il palloncino in un bagno di olio e staccandolo dalla boccia di lavaggio lo si unisce ad un refrigerante discendente. Riscaldando l'acido metilsolforico si trasforma in solfato di metile:



il quale distilla verso i 180° decomponendosi alquanto. Per questo motivo è preferibile distillare nel vuoto. Il distillato si raccoglie in un recipiente raffreddato e dopo un rapido lavaggio con acqua ghiacciata, è asciugato su solfato di sodio anidro e rettificato.

La resa è migliore se si fa arrivare lentamente 250 g di anidride solforica (proveniente dal riscaldamento di oleum in 100 g di alcol metilico assoluto raffreddando in modo che la temperatura sia costantemente al di sotto di 0°: si distilla poi nel vuoto per trasformare l'acido metilsolforico:



nel solfato di metile.

167. Nitrito di etile

I. Il nitrito di etile $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ si ottiene mescolando volumi uguali di alcol etilico e di acido nitrico, aggiungendo un po' di tornitura di rame e dopo alcune ore di riposo ditillando a bagno maria; il ditillato va raccolto in un recipienteraffreddato con ghiaccio, poiché il nitrito di etile, liquido dall'odore di mele, bolle a 18°.

II. Si possono anche introdurre in un palloncino da distillare 33 cm³ di alcol di 95°, 40 cm³ di acqua e 15 g di nitrito sodico; si chiude il palloncino con un tappo attraversato da un tubo di sicurezza attraverso il quale si fanno colare poco a poco 90 cm³ di acido cloridrico diluito con egual volume di acqua. Riscaldando poi in bagno d'acqua a 30°-40° il nitrito di etile ditilla; lo si condensa raccogliendolo in un recipiente raffreddato come è detto in I.

168. Nitrito di amile

Il nitrito di amile $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ del commercio è l'estere dell'alcol isoamilico. Per prepararlo si aggiungono 88 g di alcol isoamilico a 70 g di nitrito sodico sciolti in poca acqua e raffreddando con ghiaccio e sale in modo che la temperatura si mantenga sotto 0°, si introducono goccia a goccia agitando 105 cm³ di acido cloridrico concentrato. Si lascia in riposo per circa un'ora, poi si versa il liquido in una boccia separatrice e lo si diluisce con acqua; il nitrito di amile si separa formando uno strato oleoso che, dopo aver allontanato lo strato acquoso acido, si lava più volte con acqua, si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si ditilla raccogliendo la frazione che passa 94° e 98°.

169. Nitrate di etile

Il nitrate di etile $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ od estere etilnitrico si ottiene facendo reagire l'acido nitrico sopra l'alcol etilico; per rendere la reazione meno violenta e pericolosa è necessario che l'acido nitrico sia esente da ossidi di azoto¹. In un pallone riscaldato su bagno di sabbia e chiuso da un tappo attraversato da un imbuto a rubinetto e da un tubo piegato a collo d'oca che si unisce ad un refrigerante discendente si pongono 100 g di acido nitrico della densità di 1,40 e privo come fu detto di ossidi di azoto; si aggiungono 25 g di nitrate di urea e poi 100 cm³ di alcol etilico. Si distilla sino a che il volume del liquido è ridotto alla metà ed allora si fa colare dall'imbuto a rubinetto, man mano che la distillazione prosegue una miscela preparata poco prima di 100 g di acido nitrico e 50 cm³ di alcol assoluto, avendo cura che nel pallone sussista sempre un po' di liquido. Il nitrate di etile che distilla viene lavato con un egual volume di acqua, agitato con un po' di latte di magnesia, nuovamente lavato con acqua e dopo essiccamento su cloruro di calcio fuso rettificato. Si deve evitare di soprariscaldarlo (può esplodere); a tale scopo la distillazione si effettua in un palloncino immerso in una soluzione di sale da cucina bollente a 105°-106°.

170. Nitroglicerina

La preparazione di questo estere nitrico della glicerina, anche se effettuata su piccola scala, presenta dei pericoli di esplosione e va quindi condotta con precauzione. Una miscela fredda formata da 25 cm³ di acido nitrico al 96% e 35 cm³ di acido solforico a 66°Be, si versa in piccolo getto in 10 g di

¹ Si veda la preparazione n. 30 del libro "Guida pratica per la preparazione dei Prodotti Chimici, Prodotti Minerali"

glicerina concentrata, mantenendo la temperatura costantemente al di sotto di 10° con il circondare di ghiaccio pesto il recipiente di reazione. Quando tutta la miscela acida è stata introdotta si agita ancora per qualche minuto, poi si versa la massa in circa 20 volte il suo volume di acqua fredda; la nitroglicerina $\text{CH}_2\text{ONO}_2 \cdot \text{CHONO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{ONO}_2$ o trinitrato di gliceride si raccoglie come liquido oleoso sul fondo. La si separa, la si lava con acqua fredda per decantazione sino a che le acque di lavaggio sono neutre, la si asciuga in un essiccatore a acido solforico in cui si fa il vuoto. Va conservata solo in soluzione diluita nell'alcol.

171. Nitrocellulosio

I. Un estere nitrico della cellulosa ad elevato tenore di azoto si ottiene preparando una miscela di 100 cm³ di acido nitrico della densità 1,4 e di 150 cm³ di acido solforico a 66°Be, (versare l'acido solforico nel nitrico); quando essa è fredda vi si introducono a piccole porzioni 10 g di cotone idrofilo, imbevendolo omogeneamente con un bastoncino di vetro. Si lascia agire la miscela solfonitrica per 3-4 ore rimuovendo di tanto in tanto il cotone, poi lo si sprema e si lava con acqua eccedente, lo si sprema e si lava con acqua sino a che l'ultima acqua di lavaggio è neutra al tornasole; si torna a spremere e si fa asciugare all'aria.

II. Un celluloso meno nitrato appartenente al tipo cosiddetto "cotone collodio" si prepara immergendo 10 g di cotone idrofilo in una miscela fredda di 50 cm³ di acido nitrico della densità 1,40 e di 100 cm³ di acido solforico a 66°Be; si lascia in riposo per un'ora raffreddando il recipiente in un bagno di acqua corrente. Dopo avere decantato l'eccesso degli acidi minerali si prosegue come è stato detto in I.

III. Il "collodio" soluzione di nitrocellulosio in una miscela di alcol e etere, si prepara per gli usi farmaceutici sciogliendo 1 p. di cotone collodio in 4 p. di alcol di 95° e 12 p. di etere. Convieni produrlo nel modo seguente: 10 g di cotone collodio vengono umettati con 40 g di alcol di 95° e poi addizionati di 50 g di etere solforico; dopo riposo per qualche ora si aggiungono altri 70 g di etere e si lascia a sé la miscela in recipiente chiuso per 1-2 giorni, durante i quali si rimescola di tanto in tanto sino ad avere una soluzione limpida.

Addizionando questa soluzione di 3-5% di olio di ricino si ha il "collodio elastico".

172. Glicerofosfato di calcio

I. L'estere monoglicerico dell'acido fosforico dell'acido fosforico, a cui si dà il nome di acido glicerofosforico e la formola $\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ si prepara riscaldando a lungo l'acido ortofosforico cristallizzato o quello sciropposo con glicerina; viene adoperato per ottenere poi i suoi Sali fra i quali prendiamo in esame quello di calcio. Ad es. si riscaldano alla ebollizione 50 g di acido fosforico cristallizzato con 100 g di glicerina a 28° Be; l'acido minerale si scioglie poco a poco nella glicerina ed il liquido assume una colorazione bruna mentre si svolgono vapori di acroleina. Dopo circa due ore si lascia raffreddare e si aggiunge del latte di calce sino a reazione debolmente acida. Si filtra e si precipita il glicerofosfato di calcio per addizione di un eccesso di alcol di 95°; si torna a filtrare e si fa seccare all'aria od in stufa a bassa temperatura.

II. Un prodotto migliore si ottiene riscaldando per 24 ore a 130°-150° una miscela di parti uguali di acido fosforico sciropposo e di glicerina a 28° Be; dopo raffreddamento si satura dapprima l'acido fosforico non combinato mediante il fosfato tricalcico precipitato, il quale passa allo stato di fosfato bicalcico mentre l'acido glicerofosforico rimane inalterato. Senza filtrare si aggiunge del latte di calce per cui il fosfato bicalcico si trasforma nuovamente in fosfato tricalcico insolubile mentre l'acido glicerofosforico viene salificato. Si filtra, si concentra la soluzione del glicerofosfato di calcio e poi si precipita il sale con alcol.

III. Preparato nel modo sopraindicato l'acido glicerofosforico, si trasforma questo in glicerofosfato di sodio per neutralizzazione con carbonato sodico; successivamente si decompone il sale sodico con cloruro di calcio in soluzione concentrata. Per evaporazione nel vuoto della soluzione acquosa filtrata si hanno dei bei cristalli bianchi anidri di glicerofosfato di calcio.

173. Lecitina

I. la lecitina di ova può venir ottenuta procedendo nel modo seguente; si separa l'albume del tuorlo di 10 ova fresche ed ai tuorli, spappolati per passaggio attraverso un fitto setaccio si aggiungono 400 cm³ di alcol di 90° rimescolando a lungo; la miscela si lascia a sé, in recipiente chiuso ed a temperatura moderata, per 5-6 giorni agitando di tanto in tanto, poi si filtra su tela. Si ripete il trattamento più volte adoperando alcol a 95°-96°, poi si riuniscono le soluzioni alcoliche, si concentrano distillando a pressione ridotta per recuperare l'alcol ed il liquido si raffredda per parecchie ore mediante una miscela frigorifera. Si filtra sempre a bassa temperatura, si allontana l'alcol e si tritura il residuo con poco acetone, il quale completa l'eliminazione delle sostanze estranee ancora presenti. Si ripete eventualmente il trattamento con l'acetone, adoperandone sempre una quantità limitata e proporzionale al volume della massa, che poi si riscalda a bassa temperatura per evaporare il solvente trattenuto.

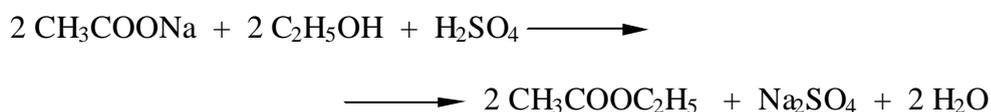
II. Si può anche procedere come segue: 10 tuorli d'ova fresche si mescolano con silice lavata e la pasta è essiccata sotto i 50°, dopo polverizzazione si estrae a freddo con acetone, poi a temperatura moderata con alcol di 95°. Si ripetono le estrazioni con alcol, si riuniscono le soluzioni alcoliche, si riducono a piccolo volume per distillazione nel vuoto e si abbandona il liquido per distillazione nel vuoto e si abbandona il liquido per 24 ore in ghiacciaia affinché le sostanze grasse ed il colesterolo si separino. Dopo rapida filtrazione sempre a bassa temperatura si allontana l'alcol per ulteriore distillazione nel vuoto.

174. Formiato di etile

Per preparare l'estere etil-formico H.COOC₂H₅ si riscaldano a 105°-110° in un pallone 200 g di glicerina con 90 g di acido ossalico anidro; non appena si è iniziato un vivace sviluppo di gas si aggiungono altri 90 g di acido ossalico ma cristallizzato, si adatta al pallone un refrigerante verticale (unito a sua volta a un refrigerante discendente) ed un tubo che penetra sino al fondo del recipiente, attraverso il quale si fanno passare nella miscela 46 g di vapori di alcol di 95°-98°. La temperatura del refrigerante verticale è mantenuta a 62° con acqua calda; in questo modo solo l'alcol si condensa e ricade nel pallone, mentre il formiato di etile, che bolle a 54° passa allo stato liquido nel refrigerante discendente. Il prodotto condensato si rettifica.

175. Acetato di etile

I. L'acetato di etile CH₃COOC₂H₅ si prepara distillando una miscela di alcol etilico, di acido acetico e di acido solforico, ma è preferibile far reagire quest'ultimo con alcol e acetato di sodio o di calcio:



L'acido solforico non decompone soltanto l'acetato metallico mettendo in libertà l'acido acetico, ma assorbe anche l'acqua liberata dalla reazione, la quale tende ad idrolizzare l'estere. In un pallone unito ad un refrigerante a ricadere discendente si introducono ad es. 60 g di acetato di sodio secco e polverizzato (vedi n. 72) e poscia una miscela raffreddata di 44 cm³ di alcol di 96° e di 43 cm³ di acido solforico a 66°Bè; si agita raffreddando con l'immergere il pallone in acqua. Si lascia in riposo per qualche ora, poi si distilla riscaldando su bagno maria. L'acetato di etile distilla allo stato di azeotropo ternario bollente a 70,3° e costituito per 83,2% dall'acetato di etile, per 9% da alcol e per 7,8% da acqua. Successivamente si distilla una miscela più ricca in alcol ed allora si interrompe l'operazione. Si lava rapidamente il distillato con una soluzione al 50% di cloruro di calcio

addizionata di una piccola quantità di calce spenta (il cloruro di calcio trattiene l'alcol mentre la calce fissa le piccole quantità di acido acetico trascinate), poi si separa lo strato di acetato di etile, lo si asciuga su solfato di sodio anidro e lo si rettifica, raccogliendo la frazione che passa attorno a 74°.

II. Se si parte da acido acetico e alcol conviene condurre l'esterificazione in presenza di toluene. In un grosso bicchiere si introducono ad es. 36 cm³ di alcol di 95°, 13 cm³ di acido solforico a 66°Bè e successivamente 40 cm³ di acido acetico glaciale e da 60 a 80 cm³ di toluene. Si mantiene la miscela in agitazione preferibilmente con un agitatore meccanico, per circa 10 ore, poi quando lo strato inferiore separatosi per riposo e costituito dall'acido solforico diluito dall'acqua liberata dalla reazione, non aumenta più, si separa la soluzione toluenica dell'acetato di etile, la si lava con acqua leggermente alcalina, la si asciuga su solfato di sodio anidro e la si distilla.

176. Acetato di amile

L'acetato di amile CH₃COOC₅H₁₁ si prepara riscaldando per circa 2 ore in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere una miscela formata da 100 cm³ di alcol amilico, 100 cm³ di acido acetico glaciale e 50 cm³ di acido solforico a 66°Bè. Si sostituisce il refrigerante con uno discendente e si distilla l'estere; il prodotto greggio si lava una volta con una soluzione al 5% di bicarbonato sodico per neutralizzare gli acidi liberi, poi con acqua, si asciuga su solfato di sodio anidro e si rettifica; bolle a 144°.

177. Acetato di amido

L'acetilazione dell'amido si raggiunge per trattamento con acido acetico glaciale in presenza di acido solforico o nitrico. Si introducono ad es. 500 g di fecola (si può impiegare anche l'amido solubile) in una miscela di 250 g di acido acetico glaciale e 7 g di acido nitrico a 40°Bè; dopo una buona agitazione si lascia a riposo per 24 ore alla temperatura ordinaria, poi si versa il tutto in alcuni litri di acqua fredda. L'acetato di amido si deposita sul fondo del recipiente; dopo lavaggio per decantazione con acqua sino a reazione neutra, lo si sprema e lo si fa asciugare a bassa temperatura. Si presenta come una polvere bianca solubile in acqua calda.

178. Acetato di celluloso

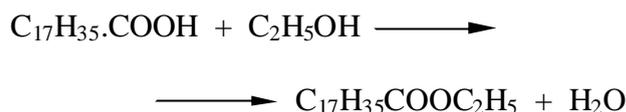
Per la preparazione in piccolo dell'acetilcelluloso, prodotto che corrisponde presso a poco al diacetato C₆H₈O₃ (CH₃CO₂)₂, si prendono circa 100 g di cotone idrofilo e si introducono poco per volta in una miscela riscaldata a 25°-30° e formata da 380-400 g di acido acetico glaciale, 280-310 g di anidride acetica e 8-10 g di acido solforico a 66°Bè, contenuta in un bicchiere od una capsula di porcellana; si rende uniforme l'impregnazione del cotone manipolandolo con un bastoncino di vetro. La temperatura sale spontaneamente e si deve raffreddare per mantenerla nei limiti indicati. Dopo 36-40 ore si ottiene una massa trasparente quasi priva di fibre di cotone non acetilate. Se a questo punto si versa la massa in molta acqua si separa il triacetato di celluloso C₆H₇O₂(CH₃CO₂)₃. Aggiungendo invece 50 cm³ di acido acetico glaciale diluito in 50-60 cm³ di acqua addizionata di 5 g di acido solforico a 66°Bè, lasciando in riposo per 12-15 ore a 40°-50° sino a che un campioncino della massa precipitato con acqua, lavato ed essiccato è insolubile in cloroformio mentre si scioglie completamente in acetone, si ottiene il cosiddetto diacetato. Si versa allora, sotto forte agitazione in molta acqua in cui sono stati disciolti alcuni g di soda Solvay, si raccoglie il precipitato fioccoso separatosi, lo si lava prima con acqua calda, poi con acqua fredda sino a reazione neutra e lo si fa essiccare a bassa temperatura.

179. Valerianato di amile

È veramente l'isovalerianato di isoamile $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{COO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{(CH}_3)_2$ e lo si prepara distillando 12 p. di valerianato sodico secco con una miscela di 8 p. di alcol isoamilico e di 10 p. di acido solforico concentrato; il distillato dopo neutralizzazione con una soluzione diluita di bicarbonato sodico, si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica. Bolle a 146° .

180. Stearato di etile

Viene ottenuto esterificando l'acido stearico con alcol etilico in presenza di acido cloridrico:



Si sciolgono in un pallone, riscaldando con moderazione, 20 g di acido stearico in 60 cm^3 di alcol di 95° , poi immergendo il pallone in un bagno di acqua fredda si satura la soluzione con acido cloridrico gassoso e secco; successivamente si innesta un refrigerante a ricadere e si riscalda a bagno maria a 60° - 70° per circa un ora. Si versare in seguito il liquido in 5-6 volte il suo volume di acqua, per cui lo stearato di etile precipita salificandosi a freddo. Lo si raccoglie, lo si lava con un po' di acqua fredda, lo si scioglie a caldo nella minor quantità possibile di alcol; si agita la soluzione con una piccola quantità di latte di calce, si filtra a caldo e si abbandona il filtrato alla cristallizzazione. Si hanno dei bei cristalli incolori, fondenti a 33° .

181. Monostearato di gliceride

Questo monogliceride $\text{CH}_2\text{OOC}.\text{C}_{18}\text{H}_{35}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ si ottiene riscaldando per 4 ore a 180° una miscela di 20 g di acido stearico, 20 g di glicerina a 28°Bè , 20 g di fenolo e circa mezzo g di acido naftalensolfonico; si allontana poi il fenolo per distillazione in corrente di vapore, poi si lava il residuo con una soluzione diluita di carbonato sodico per eliminare l'acido stearico non esterificato. Il residuo è costituito da monostearino e fonde a 69° .

182. Ossalato di etile

I. L'ossalato di etile $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{COOC}_2\text{H}_5$ viene preparato introducendo in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 70 g di acido ossalico disidratato (per riscaldamento a 115°) e 80 g di alcol assoluto; si riscalda su bagno di sabbia per circa un'ora, poi si sostituisce il refrigerante con uno discendente e si distilla. Passa dapprima un po' di formiato di etile formatosi per decomposizione, poi verso i 186° distilla l'estere ossalico come liquido oleoso, d'odore gradevole.

II. Una resa migliore si raggiunge riscaldando a 50° - 60° una miscela di 100 g di acido ossalico, 50 cm^3 di alcol di 95° e 100 cm^3 di toluene con 15 cm^3 di acido solforico concentrato, mantenendo il tutto in forte agitazione; si decanta poi lo strato toluenico contenente l'estere ossalico, lo si lava con acqua leggermente alcalina e dopo averlo asciugato sopra cloruro di calcio fuso si priva del solvente per distillazione. Il residuo si rettifica.

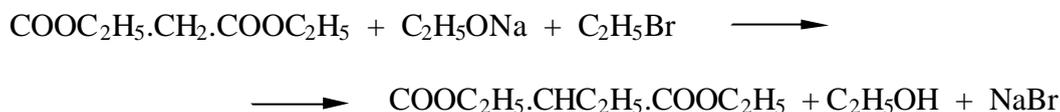
183. Malonato di etile

L'etere di etilico dell'acido malonico $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ si prepara facendo reagire sul malnato di calcio l'alcol etilico in presenza di acido cloridrico. Il sale di calcio può venir ottenuto utilizzando l'acido malonico greggio proveniente dall'idrolisi dell'acido cianacetico mediante acido cloridrico (vedi n. 98) eliminando la maggior parte dell'acido cloridrico e poi addizionandolo di latte di calce

sino a neutralizzazione, indi di una soluzione di cloruro di calcio al 25%. Il malnato di calcio precipita allo stato amorfo, ma con il tempo assume lo stato cristallino di filtrazione più facile. Lo si raccoglie dopo 1-2 giorni, lo si lava con poca acqua e lo si fa seccare in stufa a 100°. Se ne prendono 20 g si introducono in un pallone assieme a 50 g di alcol etilico assoluto; nella sospensione, che si mantiene in movimento, si fa passare una forte corrente di acido cloridrico secco sino a saturazione. Dopo riposo per 24 ore si neutralizza con carbonato di calcio precipitato e si estrae più volte con etere; la soluzione eterea è asciugata su cloruro di calcio fuso, privata del solvente per distillazione su bagno maria ed il residuo è rettificato. L'estere dietilmalonico bolle a 195°.

184. Etilmalonato di etile

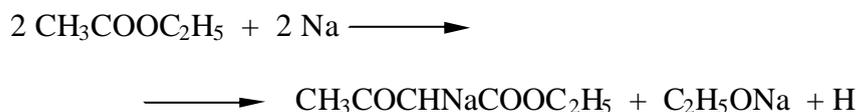
Ha la formula $(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CHC}_2\text{H}_5$ ed è quindi l'estere di etilico dell'acido etilmalonico. Viene preparato trattando il malnato di etilico con stilato sodico ed il prodotto di addizione formatosi con bromuro o ioduro di etile; la reazione può venir rappresentata dalla equazione seguente:



Si sciolgono in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 2,3 g di sodio metallico in 25 cm³ di alcol assoluto ed alla soluzione alcolica dell'etilato sodico così ottenuta (si veda n. 24) si aggiungono a freddo 16 g di malnato di etilico e poi, goccia a goccia 15 g di bromuro di etile. Si riscalda a bagno maria sino a che il liquido non possiede una reazione alcalina debole, ciò che richiede da una a due ore, poi si distilla l'alcol e si aggiunge al residuo dell'acqua; questa scioglie il bromuro di sodio e determina la separazione dell'etilmalonato di etile. Il liquido oleoso separato mediante una boccia od un imbuto a rubinetto viene disciolto in etere; la soluzione è asciugata su solfato di sodio anidro, poi l'etere è distillato a bagno maria ed il residuo è frazionato. L'etilmalonato di etile bolle a 206°-208°.

185. Etere acetacetico

L'acetato di etile $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ comunemente indicato con il nome di etere acetacetico, si prepara per azione del sodio sopra l'acetato di etile (deve contenere un po' di alcol altrimenti non reagisce):



e poi decomponendo con acido solforico diluito il derivato sodico dell'estere. In un pallone da un litro immerso in bagno di acqua ed unito ad un refrigerante ascendente si introducono 300 g di acetato di etile neutro e disidratato e 30 g di sodio preferibilmente in fili sottili; si inizia tosto una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore. Quando questo diminuisce si riscalda dolcemente per 3-4 ore sino a che il sodio è disciolto. Al liquido ancora caldo si aggiunge allora con cautela dell'acido solforico al 20% sino a reazione acida, poi dopo raffreddamento si decanta lo strato superiore dell'etere acetacetico, lo si lava con un po' di acqua e lo si distilla su bagno maria per allontanare la maggior parte dell'acetato di etile rimasto inalterato. Il residuo è sottoposto a ripetuti frazionamenti riscaldando su bagno d'olio; la frazione che distilla fra 175° e 185° contiene l'etere acetacetico.

Come residuo dei frazionamenti rimane un liquido giallognolo cristallizzabile per raffreddamento e contenente acido deidroacetico, il quale si può isolare facendo bollire il residuo

con soda e nero animale, filtrando, lasciando cristallizzare il sale sodico, che poi si decompone con acido solforico diluito.

186. Citrato di metile

Il citrato trimetilico è ottenuto facendo passare per circa 2 ore una lenta corrente di acido cloridrico gassoso e secco in una miscela di 20 g di acido citrico anidro e 30 g di alcol metilico assoluto riscaldata in un palloncino unito ad un refrigerante a ricadere; si fa ancora bollire per altre 6 ore, poi si lascia raffreddare. Si separano i cristalli formati e si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua.

187. Reattivi di Grignard

I reattivi di Grignard o più esattamente di Barbier e Grignard., sono costituiti da soluzioni in etere od in altri solventi degli alogenuri di magnesioalchili o di magnesioarili. Per prepararli occorre un apparecchio formato da un pallone a lungo collo unito a un refrigerante a ricadere ; tanto il pallone che il refrigerante devono essere perfettamente asciutti. Anche i prodotti reagenti magnesio in nastro, in fili, in limatura, il derivato alogenico e il solvente debbono essere ben disidratati; l'etere solforico deve essere anche privo di alcol. Una volta preparato l'apparecchio si introduce nel pallone prima il magnesio, poi la miscela del derivato alogenico e l'etere; l'introduzione di questa miscela va fatta con precauzione poiché in qualche caso la reazione si inizia subito e con violenza. La si modera raffreddando il recipiente . In generale occorre però riscaldare sino a che la reazione è incominciata, ciò che è indicato dall'interbidamento del liquido. Impiegando i cloro e i bromoderivati è opportuno aggiungere un cristallino di iodio. Si deve evitare l'introduzione di un eccesso del derivato alogenico.

Ad es. per la preparazione della soluzione eterea di ioduro di magnesioetile CH_3MgI si introducono nell'apparecchio sopra indicato g 4,2 di magnesio e poi si aggiungono 24,9 g. di ioduro di metile sciolti in 50 cm^3 di etere; si riscalda leggermente a bagno maria poi appena la reazione si è iniziata si toglie la fiamma e si raffredda se essa diventa tumultuosa. Quando il magnesio è tutto disciolto si lascia raffreddare e si impiegasubito il reattivo. Nel caso della preparazione del bromuro di magnesioetile si impiegano le medesime quantità di magnesio e di etere e g 19,9 di bromuro di etile.

Per determinare la reazione fra la sostanza da studiare ed il reattivo di Barbier e Grignard si aggiunge a questo la sostanza sciolta in un adatto solvente anidro oppure presa allo stato solido ma ridotta in polvere fina, si riscalda se è necessario iniziare la reazione, la quale avviene talvolta con molta vivacità per cui è opportuno raffreddare ed introdurre la sostanza a piccole porzioni sufficientemente distanziate. Il prodotto della reazione si versa poi poco a poco in una miscela di ghiaccio e di acido cloridrico o solforico, il quale decompone il complesso magnesiano formatosi e porta in soluzione il metallo. Si isola per ultimo il prodotto finale della reazione.

È necessario calcolare con precisione le proporzioni della sostanza reagente e del reattivo che non deve trovarsi in forte eccesso. Se la reazione richiede una sola molecola di reattivo si fa in modo che non vi sia più di $\frac{1}{4}$ di molecola del complesso organometallico in eccesso; se occorrono 2 o più molecole del reattivo si evita che la quantità eccedente superi una molecola.

188. Zincometile

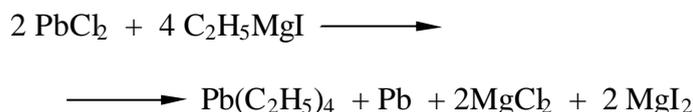
Lo zincometile $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ si prepara introducendo in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, entrambi ben secchi, 90 g di limatura di zinco, 120 g di ioduro di metile, 100 g di amalga di sodio a 1% ed alcune gocce di etere acetacetico. All'estremità libera del refrigerante si unisce un tubo di vetro piegato due volte ad angolo retto e lungo circa un m che pesca in un recipiente contenente del mercurio; viene così realizzata una chiusura che permette l'uscita dei prodotti gassosi formati in

conseguenza di reazioni secondarie e si mantiene nel pallone una certa pressione, tanto più grande quanto più alta è la colonna di mercurio nel recipiente. Si riscalda poi dolcemente su bagno maria per 5-6 ore a 45°, poi a 90° per circa 36 ore sino a che cessa lo sviluppo di prodotti gassosi. Si sostituisce rapidamente il refrigerante a ricadere con uno discendente, anch'esso ben secco impiegando un tappo di collegamento attraversato da un tubo adduttore di anidride carbonica essiccata. Dopo aver scacciata l'aria con questo gas si riscalda in bagno d'olio portando progressivamente la temperatura a 120°-150°; lo zincometile che distilla è raccolto in un recipiente a bocca stretta, il quale va sempre riempito di anidride carbonica, per cui l'aria non può determinare l'accensione spontanea del liquido che distilla. Questo va tenuto in un recipiente ben chiuso o meglio in un'ampolla di vetro fusibile che si chiude poi alla lampada.

La resa in zincometile è migliore se la limatura di zinco è sostituita da una miscela di 100 g di polvere di zinco commerciale e 12 g di ossido di rame, che si riduce in corrente di idrogeno alla temperatura del rosso scuro.

189. Piombotetraetile

Il piombotetraetile $Pb(C_2H_5)_4$ viene preparato facendo agire la soluzione eterea di cloruro di etilmagnesio sopra una sospensione omogenea di cloruro di piombo secco in etere:



Dopo un leggero riscaldamento per rendere completa la reazione si versa il prodotto in acido cloridrico e ghiaccio, si separa lo strato etereo e dopo ditillazione dell'etere si isola il piombotetraetile per ditillazione in corrente di vapore.

190. Piombotetrafenile

Si prepara in modo analogo al precedente partendo da bromuro di fenilmagnesio preparato mediante 12,15 g di magnesio, 78,5 g di bromobenzene e 200 cm³ di etere anidro. Si aggiungono in seguito 400 cm³ benzene essiccato su sodio, poi 63 g di cloruro di piombo secco ridotto in polvere impalpabile, si riscalda per 8 ore in apparecchio a ricadere, poi dopo raffreddamento si versa in acido cloridrico ghiacciato. Si filtra, si tratta lo strato etereo con 300 cm³ di benzene e si fa bollire per 1-2 minuti; si separa per filtrazione il deposito di piombo e si lascia cristallizzare il piombotetrafenile. Convieni ripetere le estrazioni con benzene per accrescere la resa che è piuttosto bassa.

191. Cianuro di metile

I. Il cianuro di metile CH_3CN od acetonitrile si prepara facendo reagire il solfato di metilico su cianuro potassico:



Ad es. si sciolgono 65 g di cianuro potassico in 50 cm³ di acqua e si aggiungono a piccole porzioni 126 g di solfato di metilico, moderando la reazione con l'immergere il recipiente in acqua fredda. Il liquido lattiginoso risultante si distilla su bagno maria; il cianuro di metile passa fra 76° e 82° (punto di ebollizione del prodotto puro 81,6°). Il residuo addizionato di nuovo cianuro potassico fornisce per riscaldamento moderato dell'altro acetonitrile. Il distillato si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica.

II. L'acetonitrile può aversi anche per disidratazione dell'acetammide:



Si introducono in un palloncino asciutto 10 g di acetammide secca e 15 g di anidride fosforica e dopo averlo chiuso con un tappo portante un piccolo refrigerante si riscalda dolcemente per alcuni minuti, poi si innalza la temperatura per distillare il cianuro di metile. Questo è lavato con un po' di acqua alcalinizzata e poi rettificato per distillazione in presenza di una piccola quantità di anidride fosforica.

192. Cianuro di etile

Il cianuro di etile o propionitrile $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ si ottiene facendo reagire l'etilsolfato di potassio con cianuro potassico:



L'etilsolfato di potassio si prepara decomponendo una soluzione di etilsolfato di bario (vedi n. 165) con una di solfato potassico; dopo filtrazione del solfato di bario precipitato si evapora il liquido sino a secchezza.

Si prendono 50 g di etilsolfato potassico secco e si mescolano con egual peso di cianuro potassico; la miscela si introduce in un pallone unito ad un refrigerante discendente ed immerso in un bagno di olio. Si porta gradatamente la temperatura a 300° ; distilla un liquido oleoso giallastro d'odore sgradevole, a cui si aggiunge dell'acqua acidulata con acido solforico; quest'ultimo fissa l'ammoniaca formatasi per reazioni secondarie. Si decanta lo strato oleoso, lo si agita con un po' di ossido giallo di mercurio per decomporre l'acido formico, fissare l'acido cianidrico ed altri composti secondari e poi si distilla; il distillato si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica raccogliendo la frazione che passa a 95° - 96° .

193. Tiocianato di metile

Chiamato anche solfocianuro di metile si ottiene trattando il solfato dimetilico con tiocianato potassico:



Si mescolano in un pallone 100 g di tiocianato potassico sciolti in 50 cm^3 di acqua con 12 g di solfato di metile, il quale si aggiunge poco a poco, agitando e raffreddando il recipiente. Quando la reazione si è calmata si riscalda per 5 minuti su bagno maria, poi si versa il tutto in una boccia separatrice e si raccoglie il tiocianato metilico che si è separato sopra la soluzione acquosa del metilsolfonato potassico. Dopo asciugamento su cloruro di calcio fuso lo si rettifica; bolle a 133° .

194. Isotiocianato di allile

L'isotiocianato di allile $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{NCS}$, chiamato anche olio di senape, è uno dei prodotti di idrolisi del glucoside sinigrina (vedi n. 152) della senape nera:



L'idrolisi si produce sotto l'azione del fermento mirosina contenuto anch'esso nei semi della senape oppure di acidi diluiti. Per ottenere l'olio essenziale di senape si macinano i semi e si estrae per

pressione l'olio che contengono; i pannelli residuari si riducono in farina che si bagna con 5-6 volte il suo peso di acqua riscaldata a 40°-50° (non si deve superare i 50° per non distruggere l'attività enzimatica della mirosina) e si lascia in riposo per 24-36 ore affinché avvenga la decomposizione della sinigrina. Successivamente si distilla in corrente di vapor acqueo (non in apparecchio di rame perché questo metallo decompone il tiocianato di allile), poi si separa l'essenza dall'acqua.

195. **Ciannamide**

I. La cianamide $\text{H}_2\text{N.CN}$ viene preparata agitando la tiourea in soluzione alcolica con ossido giallo di mercurio:



Ad es. si sciolgono 50 g di tiourea in alcol di 95° e si agitano a lungo (è preferibile far uso di un agitatore meccanico) con 150 circa di ossido mercurio. La reazione è terminata quando una goccia del liquido non dà più un precipitato nero quando viene addizionata di una soluzione di nitrato di argento ammoniacale. Il liquido filtrato si acidifica con acido acetico e si evapora rapidamente riducendolo a piccolo volume. Dopo raffreddamento si estrae la cianammide con etere; essa si separa allo stato cristallino per evaporazione del solvente.

II. Può essere ricavata dalla calciocianammide sospendendola in acqua e decomponendola con una corrente di anidride carbonica:



196. **Fulminato mercurico**

È il principale sale dell'acido fulminico HCNO e viene ottenuto per azione dell'acido nitrico sul mercurio in presenza di alcol. Va preparato in piccole quantità per volta e con molta precauzione poiché il fulminato di mercurio non presenta pericoli sinché è umido, mentre detona con facilità quando si trova allo stato secco. Si prendono ad es. (a. Dansi) 25 g di alcol di 95° e si trattano a 50° con una soluzione di 2,5 g di mercurio in 25 g di acido nitrico della densità 1,40 al quale è stata aggiunta una piccola quantità di nitrato di rame (pari a 0,07 g di rame). Quando cessa la reazione si lascia in riposo, si raccoglie il precipitato di fulminato di mercurio, lo si lava con acqua sino a neutralizzazione e lo si conserva allo stato umido.

197. **Acido cianurico**

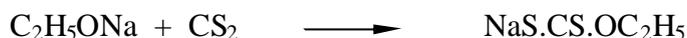
L'acido cianurico $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$, composto ad anello chiuso, proveniente dalla polimerizzazione dell'acido cianico, si prepara riscaldando l'urea con cloruro di zinco anidro:



Ades. In un recipiente di terracotta riscaldato in un bagno di olio si introducono 10 g di urea e 20 g di cloruro di zinco anidro macinato; si rimescola bene e si porta la temperatura a 220°. Dopo raffreddamento si tratta la massa fusa polverizzata con acido cloridrico diluito e poi si scioglie il residuo di acido cianurico in acqua bollente (per 1 p. di acido cianurico occorrono 25 p. di acqua). Dalla soluzione acquosa per raffreddamento si ottengono dei cristalli aghiformi biidrati.

198. Xantogenato di sodio

È il sale più importante dell'acido xantogenico $\text{HS.CS.OC}_2\text{H}_5$ e si ottiene facendo agire il solfuro di carbonio sopra una soluzione alcolica di idrossido di sodio; è però opportuno prepararlo trattando una soluzione alcolica di stilato sodico con forte eccesso di solfuro di carbonio:



Dopo riposo per circa mezz'ora a 0° si aggiungono 5 volumi di etere; il precipitato formatosi è raccolto lavato più volte con etere e asciugato all'aria.

199. Viscosa

Una soluzione di xantogenato di celluloso può venir preparata procedendo come segue. Si prendono 10 g di una buona carta da filtro e dopo averli lasciati macerare in acqua si spappolano finemente; si raccolgono in seguito e si fanno essiccare. Il prodotto secco si impregna con una soluzione di soda caustica al 17,5-18%, il cui eccesso si allontana mediante una conveniente spremitura. In queste condizioni prende origine il cosiddetto sodiocelluloso, che si presenta come una massa pastosa leggermente giallognola ed alquanto trasparente. Viene sminuzzata ed introdotta in un flacone che si tiene chiuso ed in un ambiente a temperatura mantenuta costante a 25° - 26° per 48 ore circa. La sodiocellulosa così "maturata" viene poi addizionata nello stesso flacone di 10-15 g di solfuro di carbonio, sempre mantenendo la temperatura nel limite indicato e agitando a più riprese. Il prodotto prende poco a poco una colorazione giallastra che volge poi all'aranciato; si arresta il trattamento prima che esso acquisti una tinta bruna e si rapprenda in massa. Si introduce successivamente il prodotto in una soluzione di soda caustica al 3,5% e si agita alla temperatura ordinaria sino a soluzione completa; si ottiene così una viscosa allo stato di soluzione densa, oleosa, di colore aranciato rossastro.

200. Carbammato ammonico

È il sale più importante dell'acido carbammico $\text{NH}_2.\text{CO.OH}$ e si ottiene facendo reagire nell'alcol assoluto anidride carbonica con ammoniaca prese entrambe allo stato secco:



In un pallone tenuto immerso in acqua fredda si introducono 100 cm^3 di alcol assoluto in cui si fanno gorgogliare dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica ben disidratate e per quanto possibile con la medesima velocità (egual numero di bolle nello stesso intervallo di tempo). Il carbammato ammonico si depone poco a poco cristallizzando e poiché tende a formarsi nella imboccatura dei tubi adduttori dei due gas, è necessario che questi siano assai grossi e svasati. Dopo riposo per circa un'ora si raccolgono i cristalli e si fanno asciugare all'aria.

201. Uretano

I. Il carbammato di etile od uretano ordinario $\text{NH}_2\text{CO.OC}_2\text{H}_5$ si ottiene riscaldando su bagno maria in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 150 g di alcol assoluto e 50 g di nitrato di urea secco; quando la temperatura ha raggiunto i 60° - 70° si aggiungono a piccole porzioni molto distanziate 30 g di nitrito sodico anch'esso allo stato secco. Si lascia ancora reagire per circa un'ora a caldo, poi sostituendo il refrigerante verticale con uno discendente si distilla rapidamente l'alcol e si estrae a caldo il residuo oleoso almeno 3 volte con 50 cm^3 di benzene. Si scaccia il solvente per distillazione; per raffreddamento l'uretano cristallizza in lamelle fondenti a 49° - 50° .

II. Può ancora venir preparato trattando il cianato potassico con alcol saturato di acido cloridrico gassoso e secco; dopo riposo per 24 ore a freddo si neutralizza l'acido minerale con carbonato di bario, si filtra, si evapora sin quasi a secchezza e si estrae l'uretano formatosi con etere o con benzene.

202. Nitrouretano

Per ottenere questo nitroderivato $\text{NO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ si introducono poco a poco sotto forte agitazione 20 g di uretano polverizzato in 100 cm^3 di acido solforico concentrato mantenendo la temperatura sotto 0° e sempre raffreddando si aggiungono 22 g di nitrato di etile. Dopo circa un'ora si versa il prodotto della reazione contenente l'acido nitrouretanico su 350-400 g di ghiaccio pesto e si estrae più volte con etere. Le soluzioni eterree sono riunite e sottoposte alla azione di una corrente di ammoniaca secca; si separa il nitrouretanammonico, che si raccoglie, si lava con poco etere e si fa asciugare all'aria. Le acque madri per evaporazione del solvente forniscono ancora alcuni g del sale ammonico. Questo si scioglie poi in acqua, si decompone con un leggero eccesso di acido solforico diluito; si estrae con etere il nitrouretano che si recupera per eliminazione del solvente e si purifica sciogliendolo nuovamente in poco etere e versando la soluzione in ligroina. Si ottengono cristalli incolori fondenti a 140° con decomposizione.

203. Urea

I. La diammide dell'acido carbonico $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, più nota con il nome di urea, può essere ricavata dall'urina umana. Questa viene evaporata sino a che il suo volume è ridotto a 1/10 del primitivo e poi addizionata di un egual volume di acido nitrico concentrato assolutamente privo di vapori nitrosi; la miscela è messa in un bagno di ghiaccio pesto. Poco a poco si depongono dei cristalli di nitrato di urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HNO}_3$, i quali si raccolgono, si lavano con poca acqua ghiacciata, si sciolgono in acqua tiepida e si neutralizzano con carbonato di bario aggiunto a piccole dosi per volta. Dopo raffreddamento si filtra il nitrato di bario che è cristallizzato e l'eccesso del carbonato baritico, si evapora sino a secchezza su bagno maria e si riprende il residuo con alcol assoluto, il quale scioglie solo l'urea. Essa si separa dalla soluzione alcolica in cristalli aghiformi fondenti a 132° .

II. Per riscaldamento prolungato su bagno maria l'isocianato di ammonio si isomerizza in urea:



che si estrae dal residuo mediante alcol di 95° bollente e si recupera dalla soluzione alcolica per cristallizzazione.

III. La cianammide per idrolisi si trasforma in urea:



Si può partire dalla calciocianammide, sospendendola in acqua fredda e facendovi gorgogliare dell'anidride carbonica; dopo filtrazione del carbonato di calcio, si addiziona la soluzione di acido solforico diluito e di una piccola quantità di biossido idrato di manganese, il quale facilita l'idratazione. Si neutralizza poi l'acido minerale con carbonato di calcio, si filtra, si concentra il filtrato sino a residuo secco, da cui si estrae l'urea formatasi mediante alcol bollente.

204. Monometilourea

La monometilourea (ossimetilourea) $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{OH}$ si ottiene mescolando sotto agitazione 130 cm^3 di formalina al 37,4% con una soluzione raffreddata con ghiaccio di 100 g di urea addizionata di 2 g di idrossido di bario in 100 cm^3 di acqua. Si neutralizza poi l'alcalinità con acido solforico diluito, si filtra e si evapora in un essiccatore sino ad avere il prodotto cristallizzato. Lo si purifica per cristallizzazione dall'alcol; fonde a 111° .

205. Dimetilourea

La dimetilourea (bis-ossimetilourea) si prepara aggiungendo 100 g di urea a 267 g di formalina al 37,4% resa alcalina per addizione di 40 g di idrossido di bario; si mantiene la miscela alla temperatura ordinaria sino a che l'aldeide formica ha reagito, poi si neutralizza l'alcalinità con acido solforico diluito e si evapora sino a residuo solido; questo è estratto con alcol bollente. Per raffreddamento della soluzione alcolica la dimetilourea si depone in cristalli fondenti a 126° .

206. Nitrosometilourea

Questo derivato della formula $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO})\text{CONH}_2$ si prepara come segue. Si introducono in un recipiente metallico (ad es. una scatola da conserva) raffreddato con ghiaccio e sale 200 cm^3 di ammoniaca concentrata e si aggiungono, agitando rapidamente con un agitatore meccanico, 150 cm^3 di solfato di metile in ragione di una goccia al secondo affinché la temperatura non superi -1° . Si riscalda poi per 2 ore a bagno maria, si fa bollire energicamente per 10-15 minuti, poi si travasa in un bicchiere, si aggiungono 125 cm^3 di acqua e 75 g di isocianato potassico, si fa bollire per 20 minuti e si filtra. Il liquido ancora caldo, contenente la metilourea, viene diluito con 100 cm^3 di acqua, addizionato di 60 g di nitrito sodico e poi raffreddato con ghiaccio; si fa colare in seguito agitando una miscela di 75 g di acido solforico concentrato e di 250 g di ghiaccio pesto. La nitrosometilourea che prende origine si separa allo stato solido e sale alla superficie; viene raccolta, lavata con acqua ghiacciata, essiccata prima all'aria poi nel vuoto e sciolta a caldo in alcol metilico, separando per filtrazione l'eventuale deposito salino. Dalla soluzione alcolica la nitrosometilourea cristallizza; la si raccoglie, la si lava con etere e si asciuga. Va conservata in un flacone di vetro giallo ed in luogo fresco.

207. Biureto

Il biureto $\text{NH}_2\cdot\text{CONHCONH}_2$ si prepara riscaldando l'urea a 140° :



Nel prodotto fuso si fa passare per qualche tempo una corrente di cloro, poi si scioglie in acqua il prodotto della reazione, si aggiunge acetato di piombo per precipitare l'acido cianurico che si è formato contemporaneamente. Dopo filtrazione si sottopone il filtrato all'azione dell'idrogeno solforato, si separa il solfuro di piombo e si concentra su bagno maria sino a cristallizzazione. Il biureto si depone in cristalli monoidrati; dall'alcol cristallizza allo stato anidro.

208. Semicarbazide

I. L'idrazide dell'acido carbammico $\text{NH}_2\cdot\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ chiamata comunemente semicarbazide si ottiene per azione del cianato potassico sopra il solfato od il cloridrato di idrazina:



Si sciolgono ad es. In 200 cm³ di acqua 26 g di solfato di idrazina, 11 g di carbonato potassico, si lascia in riposo per 12 ore, poi si acidifica con acido acetico e si isola la semicarbazide formatasi combinandola con aldeide benzoica. La benzilidensemicarbazide formatasi è raccolta e decomposta con acido cloridrico concentrato; dopo aggiunta di acqua si agita più volte la soluzione calda con benzolo. Dalla soluzione acquosa cristallizza il cloridrato di semicarbazide in cristalli fusibili a 175°.

II. Si può ancora ottenerla riscaldando a 140° quantità equimolare di idrossido di idrazina e di urea:



Il residuo si riprende con acqua e dalla soluzione acquosa si isola la semicarbazide mediante acetone; il semicarbazone formatosi decomposto con ammoniaca concentrata fornisce la semicarbazide che si purifica facendola cristallizzare dall'acqua.

209. Tiourea

I. La tiourea CS(NH₂)₂ può essere ottenuta per trasposizione molecolare interna dal tiocianato di ammonio:



Determinata dall'azione del calore; la resa è però piccola a causa della reazione inversa e di una decomposizione in idrogeno solforato e ammoniaca. Il riscaldamento va effettuato a temperatura non superiore a 130°.

Il prodotto della reazione viene poi estratto con alcol assoluto freddo per allontanare il tiocianato di ammonio inalterato e il residuo è fatto cristallizzare dall'acqua; si ottengono dei lunghi cristalli prismatici fondenti a 172°.

II. Con resa maggiore viene preparata trattando la calciocianammide con solfuro di calcio e anidride carbonica:



Si spapolano ad es. 90 g di calciocianammide e 70 g di solfuro di calcio in 100 cm³ di acqua e nella sospensione si invia una corrente di anidride carbonica; la reazione, che ha luogo con sviluppo di calore, è terminata dopo 15-20 minuti. Si porta alla ebollizione, si filtra e si lascia cristallizzare la tiourea formatasi.

210. Guanidina

La guanidina HN:C(NH₂)₂, od immidourea è quasi sempre preparata allo stato di Sali, la maggior parte dei quali è cristallizzabile.

I. Il tiocianato di guanidina HN:C(NH₂)₂.CNSH è ottenuto riscaldando sopra i 170° il tiocianato di ammonio; questo da origine per trasposizione molecolare a tiourea che perdendo idrogeno solforato passa allo stato di cianammide, la quale combinandosi con nuovo tiocianato ammonico forma il tiocianato di guanidina. Si prendono ad es. 100 g di tiocianato ammonico si introducono in un pallone della capacità di un L, immerso in un bagno di olio che si porta a 185°-190°; il riscaldamento si prolunga per 20 ore all'incirca. A 170°-175° la trasformazione richiede da 100 a 120 ore, mentre sopra i 190° sono sufficienti da 12 a 15 ore ma la resa è meno buona causa la produzione di prodotti secondari. L'operazione va effettuata sotto la cappa di aspirazione perché si sviluppano vapori d'odore sgradevole. Alla fine si versa il prodotto caldo in una capsula e si lascia

raffreddare; la massa solida si scioglie in acqua calda e si fa cristallizzare. Il tiocianato di guanidina si presenta in cristalli fogliacei fondenti a 118°. La resa è di circa 50 g.

II. Il carbonato di guanidina, utilizzato per la preparazione degli altri Sali della base organica, si prepara sciogliendo ad es. 100 g di tiocianato di guanidina nella minor quantità possibile di acqua calda ed aggiungendo 58 g di carbonato potassico sciolti anch'essi in poca acqua calda. Si evapora sino a secchezza su bagno maria, poi si estrae il residuo con alcol per allontanare il tiocianato di ammonio e gli altri prodotti che si sono formati contemporaneamente. Il residuo si scioglie in acqua calda e si fa cristallizzare.

III. A. Il nitrato di guanidina si ottiene decomponendo il carbonato della base organica con acido nitrico oppure evaporando una soluzione di tiocianato di guanidina per la sua minor solubilità si depone in cristalli prima del tiocianato ammonico.

B. Si può ottenerlo riscaldando direttamente la calciocianammide con nitrato ammonico:



Ad es. si mescolano 100 g di calciocianammide con 250 g di nitrato ammonico e si riscalda a bagno maria elevando progressivamente la temperatura a 100°. Dopo circa 2 ore si preleva un campione della massa, si scioglie in acqua e si ricerca nella soluzione filtrata, mediante nitrato di argento, se vi è ancora della cianammide inalterata. Quando questa si è tutta trasformata si scioglie la massa fusa in 500 cm³ di acqua calda, si filtra e si lascia raffreddare; il nitrato di guanidina cristallizza. L'acqua madre concentrata fornisce nuove quantità del sale che si separa dal nitrato di calcio.

211. Nitroguanidina

A. La nitroguanidina $\text{HN:C(NH.NO}_2)_2\text{.NH}_2$ si prepara dal nitrato di guanidina per azione dell'acido solforico, il, quale determina l'eliminazione di una molecola di acqua. Si prendono ad es. 10 g di nitrato di guanidina e si trattano con 30 g di acido solforico della densità 1,84 mantenendo la temperatura sotto lo zero mediante una miscela frigorifera; dopo 45-60 minuti si versa il prodotto in una grande quantità di acqua ghiacciata, si lascia in riposo per circa un'ora, poi si raccoglie la nitroguanidina cristallina, la si lava con poca acqua ghiacciata e la si purifica facendola cristallizzare dall'acqua bollente.

B. Si può ottenerla partendo dal tiocianato di guanidina greggio, quale è ottenuto per riscaldamento del tiocianato di ammonio (vedi n. 210-I). Si trattano ad es. in una capsula 50 g del tiocianato con 45 g di acido solforico concentrato; si produce ben presto una viva reazione accompagnata da sviluppo di gas tossici (di cianogeno, idrogeno solforato, ecc.) per cui conviene bruciarli avvicinando una fiamma. Quando lo sviluppo gassoso è terminato si versa la soluzione densa del solfato di guanidina in un pallone, si aggiungono 22 g di acido solforico fumante al 20% di anidride solforica e si raffredda prima in acqua corrente, poi in ghiaccio pesto. Quando la temperatura è scesa a 0° la si addiziona di 34 cm³ di acido nitrico fumante anch'esso raffreddato a 0° e non appena incomincia a formarsi una schiuma abbondante, si versa il tutto in circa mezzo L di acqua e ghiaccio. Si lascia in riposo per mezz'ora, poi si raccoglie su un filtro di amianto il precipitato voluminoso di nitroguanidina, lo si lava con un po' di acqua ghiacciata e si fa ricristallizzare dall'acqua bollente.

212. Ammidoguanidina

L'ammidoguanidina $\text{HN:C(NH.NH}_2)_2\text{.NH}_2$ si ottiene riducendo la nitroguanidina. Si introducono 70 g di polvere di zinco in circa 200 cm³ di acqua e ghiaccio e vi si aggiungono 25 g di nitroguanidina e successivamente, mantenendo una buona agitazione ed evitando che la temperatura salga sopra 0°, si addiziona la poltiglia di 30 g di acido acetico al 50%. Quando tutto l'acido è stato versato si lascia

che la temperatura salga sino a 40°-45° ed eventualmente si riscalda a questa temperatura sino a che la nitrosoguanidina formatasi come prodotto intermedio sia scomparsa; un po' del prodotto alcalinizzato con soda e addizionato di solfato ferroso non da più colorazione rosso porpora. Si filtra e si evapora il filtrato dopo averlo addizionato di acido solforico; per raffreddamento si depone allo stato di cristalli il solfato di ammidoguanidina, dal quale si ricava la base libera trattandolo con la quantità equivalente di idrossido di bario.

213. Creatina

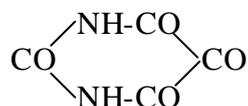
La creatina od acido N-metilguanidilacetico $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}_2).\text{NCH}_3.\text{CH}_2\text{COOH}$ si estrae dalla carne o meglio dall'estratto di carne. Si sciolgono ad es. 50 g di un buon estratto di carne in circa 800 cm³ di acqua, si aggiunge un po' di acetato basico di piombo, si filtra, si precipita il piombo con idrogeno soforato, si torna a filtrare e si concentra il filtrato sino a consistenza sciropposa. Al liquido denso si aggiunge un egual volume di alcol di 95° e si lascia in riposo; la creatina si depone in cristalli incolori che si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua bollente.

214. Creatinina

Questa base ad anello chiuso si ottiene sciogliendo 10 g di creatina in 10 g di acido solforico concentrato diluiti con 50 cm³ di acqua e facendo evaporare sino a secchezza; il residuo si riprende con acqua e si addiziona di carbonato di bario. Si torna a filtrare e si concentra sino a cristallizzazione.

215. Allossana

L'allossana è la diureide dell'acido mesosallico e corrisponde alla formula:



La si ottiene per distillazione dell'acido urico. In un pallone della capacità di 500 cm³ si introducono 15 g di acido urico, 30 g di acido cloridrico concentrato e 40 cm³ di acqua; si riscalda a 30° e si aggiungono a piccole porzioni durante 40-50 minuti, 4 g di clorato potassico macinato, agitando continuamente. Il liquido torbidoccio che risulta si filtra a caldo, si diluisce con 30 cm³ di acqua e si sottopone all'azione di una corrente di idrogeno solforato alla temperatura ordinaria. Si separa dapprima dello zolfo amorfo, poi per riduzione dell'allossana cominciano a deporsi dei cristalli di allossantina. Raffreddando con ghiaccio e sale questo composto si separa in una massa cristallina che si raccoglie su un filtro, si lava con poca acqua ghiacciata, si scioglie in acqua bollente, si torna a filtrare e si lascia cristallizzare. L'allossantina si depone in cristalli prismatici bianchi. La si scioglie in seguito in 1,5 p. di acqua, si addiziona di acido nitrico concentrato versato goccia a goccia sino a che si ottiene un liquido limpido, che si lascia per alcuni giorni in un essiccatore ad acido solforico; l'allossana cristallizza poco a poco. Si raccolgono i cristalli incolori che si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua calda.

216. Muresside

Questo nome è stato dato al sale ammonico dell'acido purpurico $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5.\text{NH}_4.\text{H}_2\text{O}$ che si ottiene facendo agire sopra l'allossantina (vedi n. precedente) dell'acetato o del carbonato di ammonio oppure con la classica "reazione della muresside" ossidando l'acido urico con acido nitrico, evaporando dolcemente sino a secchezza e poi trattando il residuo con ammoniacca. Il prodotto di un

bel color rosso porpora intensa, sciolto in acqua abbandona la muresside in cristalli di color giallo verdastro con riflessi metallici.

217. **Acido urico**

I. L'acido urico $C_5H_4O_3N_4$ (2,6,8 triidrossipurina o trichetoesaidropurina) si ricava dagli escrementi dei rettili e degli uccelli nel modo seguente. Ad es. 20 g di questi escrementi essiccati si fanno bollire con 40-50 g di soda caustica e 500 cm³ di acqua sino a che la massima parte della sostanza è passata in soluzione; si filtra a caldo e si acidifica il filtrato con acido cloridrico. L'acido urico precipita come polvere amorfa bianca, che si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria.

II. Dal guano lo si ottiene sciogliendo questo in acqua acidulata con acido cloridrico, filtrando e facendo bollire il residuo con una soluzione di idrossido di sodio; si torna a filtrare e poi si precipita l'acido urico acidificando la soluzione limpida con acido cloridrico.

218. **Teobromina**

La teobromina (3,7-dimetil-2,6-diidrossipurina o 3,7-dimetilxantina), la cui formula greggia è $C_7H_8N_4O_2$, si estrae dalle mondiglie di cacao, cioè dalle bucce dei semi torrefatti di cacao, dai germi. Ecc. oppure dai tortelli rimasti nella estrazione del burro di cacao. Tutte queste materie prime ridotte in polvere molto fina, vengono mescolate omogeneamente con il 15-20% di calce sfiorita e 45% di acqua; la miscela si lascia in riposo per qualche giorno poi si estrae con alcol di 50°60° fatto agire ad una temperatura di 60°70°. L'estratto idroalcolica si distilla per recuperare l'alcol; il residuo si neutralizza con una corrente di anidride carbonica oppure con acido cloridrico diluito; la teobromina greggia separatasi è raccolta, portata in soluzione con la quantità necessaria di soda caustica e riprecipitato con acido cloridrico. La si purifica lavandola con benzina fredda o con tetracloruro di carbonio e poi ricristallizzandolo dall'alcol diluito.

219. **Caffeina**

La caffeina $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O$ (o metilteobromina oppure 1,3,7-trimetilxantina) si estrae dai semi di caffè, dalla fuliggine che si raccoglie nei camini delle macchine di torrefazione del caffè o dai residui di tè.

I. Il caffè crudo polverizzato viene esaurito con acqua bollente, la quale porta in soluzione la caffeina con un po' di acido malico e di altre sostanze; alla infusione si aggiunge dell'acetato basico di piombo e dopo filtrazione si sottopone il liquido limpido all'azione dell'idrogeno solforato sino a che tutto il piombo è stato precipitato. Si torna a filtrare e dopo concentrazione si lascia cristallizzare. La caffeina così ottenuta si purifica per cristallizzazione dal cloroformio.

II. Dai detriti di foglie di tè si estrae la caffeina impastandoli con il 10% di calce spenta e una quantità di acqua tiepida sufficiente; la massa pastosa si lascia asciugare, poi si sottopone alla estrazione con cloroformio. La soluzione cloroformica è evaporata; il residuo viene sciolto in acqua bollente, fatto bollire con un pizzico di nero animale e poi dopo filtrazione a caldo lasciato cristallizzare.

220. **Pinene**

L'idrocarburo terpenico pinene $C_{10}H_{16}$ si ricava dall'essenza di trementina; quella proveniente dal *Pinus maritima* (acqua ragia francese) contiene la forma levogira, mentre l'essenza ottenuta dal *Pinus australis* (acqua ragia americana) contiene la forma destrogira. Per isolarlo si sottopone l'olio essenziale alla distillazione frazionata effettuata in un pallone unito ad una colonna di rettificazione; all'essenza si aggiunge un po' di carbonato sodico per fissare i composti di natura acida. Si

raccoglie la frazione distillata fra 150° e 160° e la si sottopone ad una nuova distillazione; il pinene bolle a 155°-56°.

221. **Terpina**

L'idrato di terpina $C_{10}H_{20}O_2 \cdot H_2O$ si ottiene per idratazione del pinene raggiunta mediante contatto prolungato con acidi diluiti. Il pinene per trasformazione intramolecolare si trasforma in limonane con rottura del ponte interno; il limonane fissa poi 2 molecole di acqua sui due legami non saturi e dà così origine alla cis-terpina $C_{10}H_{20}O_2$. Si prendono ad es. 100 g di pinene (si può impiegare anche quello di prima distillazione) si mescolano con 25 cm³ di alcol di 85° e la miscela è versata in un largo cristallizzatore di vetro contenente 20 g di acido nitrico della densità 1,3 diluiti con 5 cm³ di acqua; il liquido deve trovarsi in piccolo spessore. Si copre il recipiente con un foglio di carta e lo si abbandona per parecchi giorni in un luogo fresco, agitando il liquido di tanto in tanto; nell'estate conviene circondare il recipiente con ghiaccio, mentre nella stagione invernale il cristallizzatore va tenuto a 10°-12°. Quando la quantità dei cristalli di idrato di terpina non aumenta più, si versa il tutto sopra un filtro di amianto, si lavano i cristalli con una soluzione diluita e fredda di carbonato sodico e si asciugano alla meglio su carta da filtro. Lo si purifica per cristallizzazione dall'alcol. Le acque madri acide, neutralizzate con soda e lasciate in riposo, forniscono altri cristalli, ma meno puri.

222. **Canfene**

I. L'idrocarburo canfene $C_{10}H_{16}$ si ricava dal cloruro di bornile (vedi n. 225) eliminando una molecola di acido cloridrico mediante fenato potassico, il quale agisce per la potassa caustica liberata per idrolisi. In un pallone della capacità di 500 cm³ circa si introducono 190 g di fenolo cristallizzato e 75 g versato da un termometro e da un tubo a collo di oca unito ad un refrigerante discendente. Si distilla a piccola fiamma sino a che l'acqua è eliminata e la temperatura è salita a 180°, poi si lascia raffreddare il fenato di sodio che si è formato, si introducono 100 g di cloruro di bornile e sostituendo il refrigerante discendente con uno verticale si riscalda per 2-3 ore. Si torna poi a sostituire il refrigerante con uno discendente e si riscalda lentamente; il canfene distilla verso 150°-160° allo stato quasi puro, poi comincia a distillare il fenolo. Si arresta la distillazione quando alcune gocce del distillato trattate con 1-2 cm³ di soda caustica danno un liquido limpido, segno dell'assenza del canfene. Il distillato si lava più volte con una soluzione diluita di soda caustica per eliminare il fenolo trascinato, poi lo si raffredda immergendo il recipiente in un bagno di acqua; il prodotto cristallizzatosi si fa fondere in un palloncino con un po' di cloruro di calcio anidro e si sottopone alla distillazione frazionata, raccogliendo a parte il liquido oleoso che passa fra 155° e 165°. Esso si rapprende per raffreddamento in una massa cristallina incolore, fondente a 43°-44°.

II. Il fenato di sodio può venir vantaggiosamente sostituito dal fenato di piombo, proveniente da ossido di piombo e da fenolo.

223. **Terpineolo**

Il "terpineolo liquido" usato in profumeria è una miscela di vari isomeri, tra cui predominano l'alfa e il beta; lo si ottiene per disidratazione della terpina (vedi n. 221) provocata da un acido diluito: acido solforico o meglio fosforico. Si introducono in un pallone da un L circa 500 cm³ di acqua, 25 g di terpina e 3 cm³ di acido fosforico della densità 1,35 (38°Bè), si riscalda alla ebollizione e si isola il terpineolo che si forma per distillazione in corrente di vapore. Si separa poi il liquido oleoso che galleggia sopra l'acqua condensata, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si purifica

distillandolo in un palloncino sormontato da una colonna di rettificazione; si raccoglie a parte la frazione che bolle a 217°-220°.

224. **Borneolo**

I. L'alcol terpenico borneolo $C_{10}H_{16}OH$, costituente essenziale della così detta "canfora di Borneo", si ottiene artificialmente per idrogenazione della canfora ordinaria. In un pallone della capacità di 2 L unito ad un refrigerante a ricadere con tubo assai largo, si introducono 500 g di alcol di 95° e 50 g di canfora e poi 60 g di sodio metallico tagliato in piccoli pezzi, il quale va aggiunto poco a poco, in circa un'ora, affinché la reazione non sia troppo violenta. Verso la fine si può riscaldare leggermente e per decomporre le ultime quantità di sodio si aggiungono 50 cm³ di acqua. Si versa poi la massa in 3-4 L di acqua fredda, per cui il borneolo si separa allo stato solido; lo si raccoglie su una tela, lo si lava con acqua, lo si asciuga per compressione fra alcuni fogli di carta da filtro e lo si purifica facendolo cristallizzare dall'etere di petrolio bollente.

II. Lo si prepara anche per saponificazione dell'acetato di bornile (vedi n. 226). Si sciolgono ad es. 50 g di questo estere in 100 cm³ di alcol e si aggiungono 20 g di soda caustica in pezzi; si riscalda per circa un'ora su un bagno maria bollente in un pallone collegato ad un refrigerante a ricadere. Il prodotto della reazione è successivamente versato in acqua fredda; il borneolo separatosi allo stato solido si raccoglie e si purifica come è detto in I.

225. **Cloruro di bornile**

Chiamato impropriamente cloridrato di pinene, il cloruro di bornile $C_{10}H_{17}Cl$ si ottiene per addizione di una molecola di acido cloridrico ad una di pinene levogiro. In un pallone immerso in un bagno di acqua si pongono ad es. 200 g di pinene e vi si fa gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso e ben essiccato; poiché la fissazione dell'acido cloridrico ha luogo con sviluppo di calore e si deve mantenere la temperatura fra 15° e 20° si regola la circolazione dell'acqua fredda in modo opportuno. Quando, dopo 2-3 ore, l'acido cloridrico non è più assorbito ed il liquido è diventato assai denso, si raffredda rapidamente immergendo il pallone in una miscela di ghiaccio pesto e sale. Dopo 24 ore si raccoglie su un filtro di tela la massa cristallina, la si sprema e la si purifica facendola ricristallizzare dall'alcol bollente e poi dall'etere di petrolio. Il prodotto puro fonde a 125°.

226. **Acetato di bornile**

L'acetato di bornile $C_{10}H_{17}OC_2H_3O$, che costituisce la cosiddetta "essenza di pino artificiale", si ottiene riscaldando a 50° il borneolo (3 p.) con anidride acetica (2 p.) oppure il canfene con acido acetico glaciale in presenza di acido solforico concentrato. Si introducono in un pallone 50 g di canfene, 125 g di acido acetico glaciale e 5 cm³ di acido solforico a 66°Bè.; si riscalda su bagno maria a 50° per circa 3 ore agitando di tanto in tanto. Quando si ottiene un prodotto omogeneo, si aggiunge un eccesso di acqua fredda, la quale determina la precipitazione dell'acetato di bornile; lo si raccoglie, lo si lava con acqua sino a reazione neutra (le acque madri unite a quelle di lavaggio forniscono dell'altro prodotto per estrazione con etere), lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si rettifica nel vuoto, ad es. sotto 12 mm.; in queste condizioni bolle fra 100° e 102°. Sciogliendolo nell'etere può cristallizzare in cristalli incolori fusibili a 29°.

227. **Canfora**

I. La canfora ordinaria si ottiene artificialmente ossidando il borneolo, ad es. con acido nitrico. In un pallone immerso in un bagno di acqua e posto sotto la cappa di aspirazione, si introduce una miscela fredda di 60 g di acido nitrico d. 1,40 e di 12 g di acido nitrico fumante d. 1,5; si

aggiungono poi a piccole porzioni distanziate 30 g di borneolo, la cui soluzione nella miscela acida ha luogo con sviluppo di calore e di vapori nitrosi. La temperatura va mantenuta fra 20° e 25°. Quando tutto il borneolo è stato introdotto si continua ad agitare per circa un'ora poi si versa la massa su ghiaccio pesto; la canfora si separa allo stato solido. La si raccoglie e dopo lavaggio con acqua ghiacciata la si distilla in corrente di vapore in presenza di una soluzione di permanganato potassico alcalinizzata con soda caustica. È necessario far uso di un refrigerante a tubo di notevole diametro poiché la canfora tende a depositarsi in questo ostruendolo; si deve perciò interrompere di tanto in tanto la distillazione e far uscire fuori il prodotto solidificatosi spingendolo mediante un bastoncino di vetro. La canfora così purificata è seccata all'aria; fonde a 173-175°.

II. Può anche venir ottenuta ossidando direttamente il canfene con la miscela solfocromica. Ad es. 50 g di canfene ridotto in polvere fina vengono introdotti in una soluzione di 70 g di bicromato potassico in 700 cm³ di acqua addizionata di 120 g di acido solforico concentrato; si riscalda a 100° mentre si mantiene nella massa una viva agitazione preferibilmente con un agitatore meccanico. Dopo circa 6 ore si raffredda, si versa il tutto su acqua ghiacciata, si raccoglie la canfora solidificatasi e la si purifica nel modo sopra indicato.

228. Canforaossima

La canforaossima C₁₀H₁₆:NOH si ottiene per azione dell'idrossilammina sulla canfora. Si sciolgono ad es. 10 g di canfora in 150 g di alcol di 95° e si aggiungono 10 g di cloridrato di idrossilammina sciolti nella minor quantità possibile di acqua e poi 15 g di soda caustica anch'essi portati in soluzione in poca acqua; si riscalda poi su bagno maria in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere. La reazione è terminata quando, dopo circa 3-4 ore, una porzione del liquido addizionato di acqua non lascia più separare della canfora. La soluzione alcolica è allora addizionata di 8-10 volumi di acqua e poi, dopo eventuale filtrazione, acidificata con acido acetico. La canforaossima si depone in una massa cristallina che si raccoglie, si lava con acqua e si fa cristallizzare dall'alcol. Fonde a 120°.

229. Acido borneolglicuronico

Viene ottenuto per via biologica somministrando ad un cane 5 g di borneolo per incorporazione nella razione alimentare; si raccoglie l'orina emessa nelle 24 ore, la si acidifica, la si defeca con acetato di piombo, si porta il filtrato alla ebollizione e si aggiunge un leggero eccesso di acetato di zinco. Il precipitato di borneolglicuronato di zinco è raccolto, lavato con acqua calda e fatto asciugare. Si sciolgono poi 100 g di questo sale in 140 cm³ di acido solforico 3,5 N caldo e si raffredda rapidamente la soluzione nel ghiaccio: l'acido borneolglicuronico cristallizza. Lo si filtra e dopo lavaggio con acqua fredda, lo si fa ricristallizzare dall'acqua bollente.

230. Benzene

I. Dal benzene commerciale (benzolo 90%) si ricava il "benzene cristallizzabile" sottoponendolo alla distillazione frazionata mediante un buon rettificatore; la frazione che distilla fra 80° e 81° si sottopone all'azione di una miscela di ghiaccio e sale e quando si è rappresa in una massa cristallina si separa la parte solida da quella ancora liquida per filtrazione o per centrifugazione effettuata a bassa temperatura. Poi si rifonde.

II. Il miglior modo per eliminare il tiofene, impurità assai frequente anche nel "benzene puro" del commercio, consiste nel far bollire su bagno maria per mezz'ora circa, in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, 100 g di benzene con 1,5 g di cloruro di alluminio anidro; successivamente, sostituendo il refrigerante con uno discendente, si distilla. Il prodotto non deve più fornire la caratteristica reazione con l'isatina.

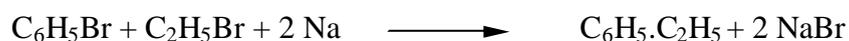
III. Benzene chimicamente puro si ottiene distillando in una storta di ghisa (vedi quanto è stato detto per l'acetone, n. 50-I) una miscela intima di 100 g di acido benzoico e 300 g di calce spenta in polvere asciutta; il distillato si lava più volte con una soluzione diluita di soda caustica, poi si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica.

231. Esaidrobenezene

L'esaidrobenezene o cicloesano C_6H_{12} si prepara per idrogenazione del benzene con il metodo di Sabatier e Senderens. Si mescolano intimamente pesi eguali di ossido di nichel e di pietra pomice macinata e si umetta la miscela con un po' di acqua; dopo essiccamento si riduce la massa in polvere grossolana che si introduce in un tubo per combustioni lungo 40 cm issandola con un po' di lana di vetro. Collocato questo tubo in una stufa riscaldata elettricamente lo si unisce ad un generatore di idrogeno (va essiccato facendolo gorgogliare in acido solforico concentrato), interponendo un palloncino posto su un bagno maria e destinato a contenere il benzene da trasformare. Si comincia a far passare l'idrogeno nell'apparecchio regolandone la velocità in modo che 100 cm^3 richiedano almeno un minuto; quando l'aria è stata tutta scacciata si riscalda moderatamente la massa catalitica affinché l'ossido di nichel si riduca in nichel attivo. La riduzione è terminata quando non si osserva più la formazione di vapor acqueo e il colore nero della massa catalitica si è volto al grigio chiaro. A questo punto si pongono nel palloncino 30 g di benzene e si riscalda il tubo a $185-190^\circ$; la corrente di idrogeno trascina i vapori di benzolo, la cui volatizzazione si facilita occorrendo portando il bagno maria a $30^\circ-35^\circ$. Dopo 6-8 ore una certa quantità di cicloesano si è prodotto, condensandosi in una boccia unita al tubo catalitico e raffreddata con ghiaccio. Per separarlo dal benzene inalterato si sbatte il liquido condensato con una miscela di $15-20\text{ cm}^3$ di acido solforico concentrato e $10-12\text{ cm}^3$ di acido nitrico d. 1,40; la miscela solfonitrica trasforma il benzene in nitrobenzene lasciando inalterato il cicloesano. Si separa poi la miscela acida; si lava l'olio con acqua, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si rettifica. L'esaidrobenezene bolle a 80° e cristallizza a $6,4^\circ$.

232. Etilbenzene

I. Per preparare l'etilbenzene $C_6H_5.C_2H_5$ con il metodo generale di Wurtz-Fittig si introducono 100 cm^3 unito di etere solforico anidro in un pallone da 500 cm^3 unito ad un buon refrigerante a ricadere, si aggiungono 23 g di sodio metallico in fili od in piccoli pezzi ed una miscela di 50 g di monobromobenzene ed altrettanto di bromuro di etile. Se la reazione:



che si inizia spontaneamente, diventa troppo energica si immerge il pallone in un bagno di acqua fredda. Si lascia in riposo per un giorno, si allontana l'etere per distillazione su bagno maria e con precauzione si aggiunge al residuo un po' di acqua per provocare la trasformazione del sodio metallico inalterato. Il residuo solido si distilla riscaldando a fuoco diretto; l'etilbenzene che distilla si rettifica raccogliendo la frazione che passa a $135^\circ-136^\circ$.

II. Un altro procedimento consiste nell'etilare il benzene con etilato di alluminio (alcol etilico ed alluminio attivato). Si procede nel modo seguente: al benzene, addizionato di tornitura di alluminio e di una piccola quantità di cloruro mercurio, si aggiunge dell'alcol assoluto; la miscela viene saturata di acido cloridrico gassoso e secco. Si fa bollire per circa un'ora in apparecchio a ricadere, si lava il prodotto della reazione con acqua sino a neutralità, poi lo si fraziona raccogliendo a parte la frazione che distilla fra 133° e 138° , la quale è successivamente rettificata.

233. Pseudo -metabutilxilene

Viene ottenuto agitando in un pallone 30 g di cloruro di isobutile e 90 g di meta-xilene con un g di cloruro anidro, a cui si unisce circa mezzo grammo di limatura di alluminio ben sgrassata. Dopo breve tempo si inizia la reazione, nella quale il cloruro di isobutile si isomerizza dapprima nel cloruro di butile terziario:



che si condensa in seguito con lo xilene dando origine al pseudobutilxilene :



La condensazione ha luogo con sviluppo di calore per cui è necessario raffreddare in modo che la temperatura si mantenga sotto 60°. Quando essa tende a scendere si versa il contenuto del pallone su ghiaccio pesto agitando forte; il prodotto separatosi è raccolto, lavato con acqua, poi con soda caustica diluita e nuovamente con acqua. Dopo asciugamento su cloruro di calcio fuso si distilla, raccogliendo a parte la frazione che bolle fra 196° e 210°, rettificandola in seguito per avere un prodotto più puro.

234. Cimene

Il cimene (cimolo) $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ o p-isopropilbenzene si può ottenere dalla canfora per riscaldamento con solfuro di fosforo. Si riscalda prima a fusione e poi a moderata ebollizione in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere una miscela di 78 g di canfora, 10 g di fosforo rosso e 27 g di zolfo; quando cessa lo sviluppo di idrogeno solforato, di solito dopo 48 ore, si distilla il cimene formatosi. Il distillato si mescola con un po' di acido solforico freddo, poi si lava prima con soda caustica, indi con acqua e dopo averlo asciugato su cloruro di calcio anidro e si rettifica. Il cimene bolle a 176°.

235. Difenile

I. Il difenile $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5$ si ottiene facendo passare i vapori di benzene in un tubo rovente:



Si riscaldano a dolce ebollizione su bagno maria 500 cm³ di benzene in un pallone della capacità di circa 1,5 L chiuso da un tappo a due fori: in uno passa un tubo di sicurezza che giunge sino al fondo del pallone, nell'altro un tubo di vetro duro o di ferro lungo circa un m. riempito di frammenti di pietra pomice mescolati con allumina calcinata e con ossido di zinco. Questo tubo si porta a circa 600° mediante un fornello a più fiamme oppure un forno elettrico a resistenza. Il difenile formatosi ed il benzene non decomposto si condensano in un refrigerante collegato al tubo di piroscissione. Si ottiene così una soluzione benzenica di difenile e di altri sottoprodotti che si riporta di tanto in tanto nel pallone, versandola dal tubo di sicurezza, onde arricchirla in difenile. Dopo 3-4 ore si lascia raffreddare, si riunisce il distillato al liquido contenuto nel pallone, si allontana il benzene per distillazione e si rettifica il residuo, raccogliendo a parte la frazione che distilla sopra i 200°. Essa solidifica per raffreddamento; si fa sciogliere in una miscela di benzene e di ligroina oppure in alcol; da questa soluzione il difenile cristallizza in pagliette incolore, fondenti a 70°,5.

II. La trasformazione del benzene in difenile si può realizzare riscaldando i vapori di benzene nel modo

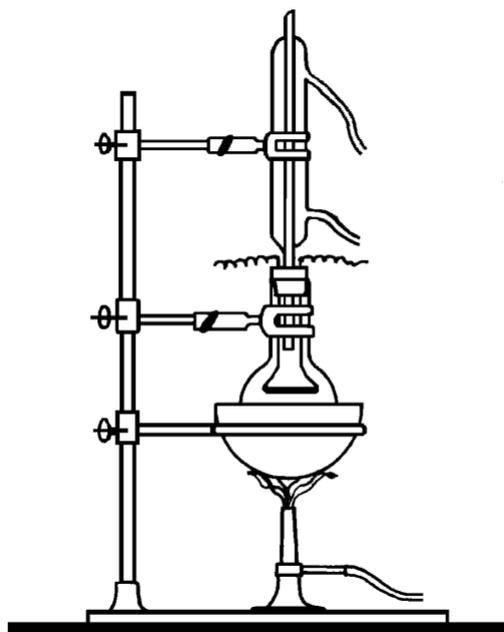


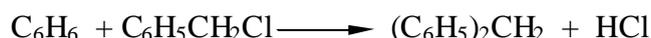
Fig. 5. - Preparazione del difenile.

seguinte. Si introducono 100 cm³ di benzene in un pallone da 50 cm³ posto su un bagno maria che si chiude con un tappo a 3 fori; in uno passa l'estremità di un refrigerante verticale, in ciascuno degli altri un tubetto di vetro attraversato da un filo di rame le cui estremità sono riunite mediante un filo di platino lungo 25 cm, del diametro di 2/10 di mm avvolto a spirale. Questa deve giungere a qualche cm dal livello del benzene. I due fili di rame si collegano ad una batteria di accumulatori; la corrente elettrica deve avere 44,5 a. e 10-12 v. in modo da portare il filo di platino alla incandescenza¹. Si comincia a far bollire il benzene a circuito chiuso e quando dopo circa 10 minuti l'aria è stata scacciata dal pallone si fa passare la corrente elettrica per 5-6 ore. Alla fine si smonta l'apparecchio, si unisce il pallone ad un refrigerante discendente e si distilla il benzene inalterato. Il residuo si sottopone alla distillazione procedendo come è detto in I.

236. Difenilmetano.

I. Si ottiene il difenilmetano C₆H₅.CH₂.C₆H₅ condensando il benzene con il cloruro di benzile in presenza di amalgama di alluminio. Questa si prepara al momento dell'impiego, essendo alterabile all'aria, introducendo 10 g di alluminio in limatura grossolana in 30 cm³ di soluzione satura di cloruro mercurio; dopo un minuto di contatto si decanta la soluzione, si lava il metallo prima con acqua, poi con alcol di 96° ed infine con etere. L'amalgama di alluminio così ottenuta si introduce in un pallone di vetro asciutto della capacità di 1,5 L, sormontato da un refrigerante ad aria, costituito da un semplice tubo di vetro lungo 1,5 m. tenuto verticalmente.

Subito dopo si aggiungono 600 cm³ di benzene disidratato (essicato su ossido di bario) e 20 g di cloruro di benzile e si agita. La reazione:



si inizia tosto ed è accompagnata da un leggero sviluppo di calore. Si continua ad introdurre a piccole porzioni, durante circa 2 ore, del cloruro di benzile sino ad un totale di 250 g, avendo cura

¹ Se si vuole utilizzare direttamente la corrente elettrica stradale a 110-120 v. si sostituisce il filo di platino con il filamento di carbone tolto da una lampadina elettrica ad incandescenza oppure con un filo di nichel-cromo di lunghezza e diametro conveniente.

di raffreddare il pallone per immersione in acqua fredda se la reazione tende a diventare violenta. Si termina con un riscaldamento su bagno maria a 60° per circa mezz'ora. Si decanta poi il liquido costituito da una soluzione benzenica di difenilmetano, la quale si sottopone alla distillazione per recuperare il benzene; il residuo si scioglie in etere. Dalla soluzione eterea per evaporazione del solvente si ottiene il difenilmetano in cristalli incolori, fondenti a 26°-27°, dall'odore che ricorda il giacinto e l'arancio.

II. Può ancora venir preparato per riduzione del benzofenone con acido iodidrico:



Si riscalda con le necessarie precauzioni in tubo chiuso una miscela formata da 10 g di Benzofenone, 12 g di acido iodidrico e 2 g di fosforo rosso; dopo circa 6 ore si lascia raffreddare, si apre il tubo e si versa il contenuto in etere; la soluzione eterea si lava più volte con acqua, poi si asciuga su cloruro di calcio fuso. Dopo evaporazione dell'etere si sottopone il residuo alla distillazione, raccogliendo la frazione che passa attorno a 262° (142°-144° sotto 15 mm.), la quale è costituita dal difenilmetano.

237. Trifenilmetano

Il trifenilmetano $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ si ottiene condensando in presenza di cloruro di alluminio anidro il benzene con cloformio:



In un pallone unito ad un refrigerante verticale si mescolano 100 g di benzene anidro con 20 g di cloroformio e riscaldando leggermente si aggiungono a piccole porzioni; si riscalda poi alla ebollizione per circa 2 ore, poi si versa il liquido in piccolo getto e sotto continua agitazione in egual volume di acqua e ghiaccio e si addiziona di acido cloridrico sino a soluzione dei composti di alluminio. Mediante un imbuto a rubinetto si separa la soluzione benzenica che si fa passare attraverso un filtro di carta asciutta per trattenere le goccioline di acqua tenute in sospensione. Dopo distillazione del benzene su bagno maria si sottopone il residuo alla distillazione riscaldando a fiamma diretta; verso i 200° si nota un forte sviluppo di acido cloridrico, poi distilla una miscela di difenilmetano e di trifenilmetano, sempre più ricca in quest'ultimo derivato quanto più alta è la temperatura. La distillazione viene spinta sino ad avere un residuo carbonioso. Il prodotto greggio si rettifica raccogliendo la frazione che distilla sopra i 300°, la quale si condensa per raffreddamento; viene poi purificata sciogliendola in alcol bollente, da cui per raffreddamento il trifenilmetano si depone in cristalli incolori, fondenti a 92°,5. Per averli più puri lo si scioglie in benzene bollente da cui cristallizza trattenendo una molecola di benzene; riscaldando i cristalli in una capsula su bagno maria il benzene volatilizza e lascia il trifenilmetano.

238. Stirene

Lo stirene (stirolo) $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$, chiamato anche cinnamene o feniletilene, si ottiene disidrogenando l'etilbenzene per riscaldamento a 600°-650° sopra una massa catalitica formata da pietra pomice mescolata con allumina ed ossido di zinco:



Si adopera l'apparecchio descritto a proposito del difenile (vedi n. 235-I), ma provocando la vaporizzazione dell'etilbenzene per riscaldamento a fiamma diretta o su bagno di sabbia. Il prodotto della reazione si rettifica raccogliendo la frazione che passa sopra i 140°. Lo stirene bolle a 145° e,

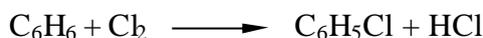
come è noto, si polimerizza con facilità trasformandosi in un prodotto solido, d'aspetto vetroso (polistirene).

239. Stilbene

Lo stilbene è il transditeniletilene $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. Lo si ottiene con la sintesi di Barbier e Grignard facendo reagire il cloruro di benzilmagnesio con aldeide benzoica, decomponendo poi il prodotto di addizione formatosi con acido solforico diluito e isolando lo stilbene per distillazione; fonde a 120° e bolle a $306,5^\circ$.

240. Monoclorobenzene

Il monoclorobenzene o cloruro di fenile C_6H_5Cl si ottiene facendo agire il cloro a caldo sul benzene in presenza di un catalizzatore (iodo, cloruro di alluminio, cloruro ferrico o semplicemente limatura di ferro):



In un pallone da 1 L collegato ad un refrigerante a ricadere si introducono 100 g di benzene e 1 g di limatura di ferro, poi riscaldando alla quasi ebollizione (sotto 80°) su un bagno maria vi si fa gorgogliare una lenta corrente di cloro ben essiccata. Affinché l'acido cloridrico che si libera non si diffonda nell'ambiente lo si fa assorbire da acqua; a tale scopo si unisce l'estremità superiore del refrigerante ad un tubo piegato 2 volte ad angolo retto che si fa penetrare in una boccia contenente dell'acqua, ma in modo che non tocchi questa. Per diminuire la quantità di p-diclorobenzene che si forma contemporaneamente assieme ad un poco dell'ortoderivato, è necessario regolare la quantità di cloro tenendola presso a poco al 90% della teorica. Come indica l'equazione soprascritta 78 g (una mole) di benzene richiedono 71 g (una mole) di cloro, ma invece dei 91,03 g richiesti teoricamente per i 100 g di benzene se ne adoperano non più di 80 g di cui 40 sono fissati dal benzene il resto si elimina allo stato di acido cloridrico. Se il cloro proviene da una bombola è sufficiente tenere questa sopra una bilancia e chiudere il rubinetto di uscita non appena è stato consumato il peso citato di gas. Se invece il cloro viene prodotto per via chimica si deve pesare all'inizio della preparazione il pallone con il benzene e la limatura di ferro e ripetere di tanto in tanto le pesate; quando l'aumento di peso è all'incirca di 40 g si arresta l'introduzione del cloro. Se durante la clorurazione si separa allo stato solido un poco di p-diclorobenzene si scioglie immediatamente.

Terminata la clorurazione si lascia in riposo, si decanta il liquido dalla limatura di ferro e lo si rettifica in un palloncino sormontato da una colonna frazionatrice; distilla dapprima del benzene quasi puro, poi una miscela di benzene e di clorobenzene sempre più ricca di questo composto, successivamente una miscela del mono e del dicloroderivato. Si raccoglie a parte la frazione che passa a 125° - 138° , la si sottopone ad una nuova rettificazione per meglio isolare il monoclorobenzene, il quale bolle a 132° .

Dal residuo bollente sopra i 138° si ottengono per raffreddamento dei cristalli di p-diclorobenzene.

241. Para-diclorobenzene

Il p-diclorobenzene $C_6H_4Cl_2$ si ottiene come sottoprodotto nella preparazione del monoclorobenzene (vedi n. precedente), ma lo si produce in maggiore quantità inviando nel benzene quasi bollente ed addizionato di limatura di ferro o di cloruro di alluminio anidro una corrente di cloro sino a che l'aumento di peso sale a circa 91 g. L'operazione si conduce nel medesimo apparecchio adoperato per la preparazione del monoclorobenzene. Quando la clorurazione è terminata si ottiene una miscela di para e di orto-diclorobenzene. Sostituendo il refrigerante a ricadere con uno discendente

si allontana il benzene che può ancora trovarsi, poi si lascia raffreddare. Il p-diclorobenzene solidifica e lo si separa per filtrazione alla pompa dall'ortoderivato che è liquido alla temperatura ordinaria; lo si fa poi cristallizzare dal benzene, dall'alcol assoluto o dall'etere. Fonde a 53° e va tenuto in recipienti chiusi poiché sublima lentamente alla temperatura ordinaria.

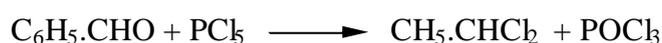
242. Cloruro di benzile

Per ottenere il cloruro di benzile $C_6H_5.CH_2Cl$ si introducono in un pallone sormontato da un refrigerante a ricadere 100 g di toluene e 5 g di pentacloruro di fosforo che agisce come agente clorurante diretto; si espone l'apparecchio più che sia possibile alla luce solare diretta, la quale facilita la fissazione del cloro. Si tara il pallone ed il suo contenuto, poi riscaldando a dolce ebollizione vi si fa passare una forte corrente di cloro secco. Quello non assorbito viene fissato da una soluzione di soda caustica. Dopo 2-5 ore, a seconda della intensità della luce che colpisce il pallone si pesa questo e quando l'aumento di peso ha raggiunto presso a poco 37 g (circa il 95% del teorico) si arresta l'arrivo del cloro e si sottopone il liquido alla distillazione frazionata. Passa dapprima il toluene rimasto inalterato, poi da 160° a 190° un prodotto ricco in cloruro di benzile, mentre il residuo è costituito da derivati più ricchi in cloro, fra cui il cloruro di benzale. La frazione bollente fra 160° e 190° si rettifica con una buona colonna frazionatrice onde isolare il cloruro di benzile allo stato puro; bolle a 179°.

243. Cloruro di benzale

I. Il cloruro di benzale $C_6H_5CHCl_2$, chiamato talora cloruro di benzile (vedi n. precedente) ma impiegando una maggior quantità di cloro, corrispondente ad un aumento di peso pari a 80 g per 100 g di toluene. Convien esporre l'apparecchio ai raggi del sole; nell'estate la reazione è ultimata in poche ore, mentre nell'inverno occorre un tempo maggiore. Quando il cloruro di benzale è destinato alla preparazione dell'aldeide benzoica non è necessario isolarlo dagli altri costituenti clorurati, fra cui il triclorotoluene $C_6H_5CCl_3$ (cloruro di benzenile o fenilcloroformio); in caso contrario il prodotto della clorurazione viene assoggettato a ripetuti frazionamenti. Bolle a 207°.

II. Il cloruro di benzale può venir ottenuto facendo agire il pentacloruro di fosforo sopra l'aldeide benzoica:



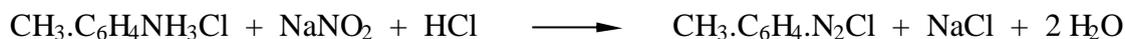
Si mescolano per agitazione 50 g di aldeide benzoica distillata di fresco e quindi non ossidata con 100 g di pentacloruro di fosforo; quando i due liquido si sono uniti si distilla impiegando un refrigerante ad aria, cioè un semplice tubo di vetro lungo circa un m. Distilla fra 108° e 112° l'ossicloruro di fosforo, poi da 200° a 210° il cloruro di benzale accompagnato da piccole quantità di altri prodotti; lo si lava più volte con acqua, poi con soda caustica concentrata e fredda ed infine, dopo asciugamento su cloruro di calcio fiso, lo si rettifica.

244. Cloruro di benzenile

Il cloruro di benzenile $C_6H_5.CCl_3$ chiamato anche benzotricloruro o fenilcloroformio, si ottiene come sottoprodotto della preparazione del cloruro di benzale (vedi n. 243-I). Volendolo preparare in maggior quantità si fa passare una corrente di cloro nel toluene riscaldato a 100° circa in presenza di pentacloruro di fosforo, sino a che non si verifica più alcun aumento di peso. Il prodotto è poi rettificato raccogliendolo a parte la frazione bollente fra 210° e 213°.

245. Orto-clorotoluene

L'orto-clorotoluene $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ si prepara applicando il metodo generale indicato con il nome di "reazione di Sandmeyer". Si parte dalla o-toluidina, che viene trasformata prima in cloridrato (cloruro di toluilammonio), il quale per diazotazione (mediante acido cloridrico e nitrico sodico) da origine al cloruro di diazotoluene:



Il sale di diazonio posto a contatto di una soluzione di cloruro rameoso si decompone nell'orto-clorotoluene con sviluppo di azoto:



In un grosso bicchiere di vetro a pareti robuste si pongono 600 g di ghiaccio pesto e vi si versano sopra agitando 130 cm³ di acido cloridrico concentrato (la temperatura si abbassa notevolmente) e dopo qualche minuto 54 g di o-toluidina, la quale prima si scioglie, poi precipita allo stato di cloridrato come polvere cristallina bianca. Si aggiungono in pochi minuti 36 g di nitrito sodico sciolti in 100 cm³ di acqua ghiacciata e si agita energicamente, avendo cura con una eventuale aggiunta di ghiaccio di mantenere la temperatura sotto 0° e che sia presente un leggero eccesso di acido minerale (una goccia del liquido deposta sopra una cartina al rosso Congo deve dare macchia azzurra) e di acido nitroso libero (deponendo su una cartina alla salda di amido iodurata una goccia del liquido si deve avere macchia blu nera).

Intanto si prepara a parte la soluzione di cloruro rameoso sciogliendo in un pallone della capacità di un L e mezzo 50 g di cloruro rameico cristallizzato in 100 cm³ di acido cloridrico concentrato, aggiungendo a soluzione completa un po' di acqua e 20 g di limatura di zinco; si riscalda in seguito alla ebollizione sino a che il liquido di color bruno cupo si è alquanto schiarito e comincia a separarsi del cloruro rameoso bianco.

Si versa allora in questa soluzione calda quella del sale di diazonio continuando a riscaldare (la temperatura della miscela deve mantenersi fra 30° e 40°). L'orto-clorotoluene si separa come olio bruno nero mentre si produce un forte sviluppo di azoto; prende origine anche una piccola quantità di o-cresolo. Si separa l'olio, lo si sbatte con una soluzione concentrata di soda caustica per sciogliere il derivato fenolico e dopo disidratazione su cloruro di calcio fuso lo si rettifica raccogliendo la frazione che bolle fra 152° e 160°; il prodotto puro bolle a 156°.

246. Bromobenzene

Il monobromobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ è preparato per azione del bromo su benzene in presenza di una piccola quantità di iodio, che può essere sostituito da bromuro ferrico od anche da limatura di ferro molto fina. Si impiega un apparecchio formato da un pallone di 500 cm³ immerso in un bagno di acqua e chiuso da un tappo biforcuto; in uno dei fori si adatta una piccola boccia a rubinetto, nell'altro un tubo di vetro che si unisce ad un refrigerante verticale, la cui estremità superiore si collega ad un lungo tubo di vetro piegato due volte ad angolo retto, il quale penetra in una beuta contenente dell'acqua giungendo a qualche mm. da questa. In tal modo l'acido bromidrico liberato nella reazione:



viene assorbito dall'acqua. Si introducono nel pallone 0,5 g di iodio e 50 g di benzene e nell'ampolla a rubinetto 110 g di bromo (35 cm³) e si lascia cadere goccia a goccia il bromo evitando che il liquido si riscaldi, aggiungendo all'acqua se occorre del ghiaccio. Quando tutto il bromo è stato introdotto si lascia in riposo per qualche tempo, poi si aggiunge un egual volume di

acqua addizionata di un po' di bisolfito sodico, il quale fissa l'eccesso di bromo ed il iodio libero e si isola il monobromobenzene per distillazione in corrente di vapore. Poiché nella preparazione si sono formate anche delle piccole quantità di para e ortodibromobenzene, può verificarsi che il paraderivato solidifichi nel refrigerante; se questo succede lo si fa fondere sospendendo la circolazione di acqua nel refrigerante. Quando il vapore acqueo non trasporta più alcuna porzione di prodotto si sospende la distillazione, si separa il monobromobenzene greggio, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si rettifica in un palloncino sormontato da una colonna frazionatrice; dapprima passa un po' di benzene inalterato, poi tra 150° e 160° il monobromobenzene (bolle a 155,6°).

Il residuo è formato da una miscela di orto e di paradibromobenzene; sciogliendolo in un doppio volume di alcol bollente e lasciando raffreddare il paraderivato si separa in pagliette incolori, fondenti a 89°.

247. Paradibromobenzene

Il p-dibromobenzene $C_6H_4Br_2$ viene ottenuto assieme all'ortoderivato come sottoprodotto della preparazione del monobromobenzene. Volendolo produrre in maggior quantità si procede nel modo indicato per questo composto partendo da 50 g di benzene, 5 g di iodio e 50 cm³ di bromo, senza raffreddare il pallone; quando tutto il bromo è stato introdotto si riscalda per circa un'ora su bagno maria, poi si lava il prodotto prima con una soluzione diluita di bisolfito sodico, indi con acqua e dopo breve riscaldamento su bagno raffreddare. Si separano i cristalli di p-dibromobenzene dal liquido formato dall'orto-derivato, si lavano con un po' di alcol e si fanno asciugare all'aria.

248. Bromostirene

L'alfa-bromostirene $C_6H_5CH:CHBr$, chiamato anche bromuro di stirolene, si prepara partendo dall'acido cinnamico. Si sciolgono in un pallone munito di refrigerante a ricadere 10 g ad es. di acido cinnamico in 40 cm³ di etere e si aggiungono poco a poco 11 g di bromo; si forma in tal modo l'acido bibromocinnamico:



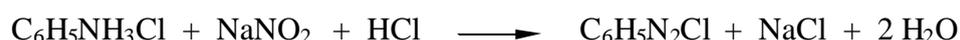
Quando tutto il bromo è stato versato si continua ad agitare per qualche tempo, poi si distilla a bagno maria per allontanare l'etere. Il residuo viene fatto bollire per circa un'ora con una soluzione al 10% di carbonato sodico, il quale stacca una molecola di acido bromidrico:



Il bromostirene formatosi si isola per distillazione in corrente di vapour; dopo separazione dall'acqua condensata, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e lo si rettifica, preferibilmente nel vuoto. Per raffreddamento si rapprende in cristalli incolori, che fondono a 17° e bollono a 218° decomponendosi (bolle senza alterarsi a 108° sotto 20 mm.).

249. Iodobenzene

Per la preparazione del monoiodobenzene C_6H_5I si utilizza la proprietà dei ioduri di diazonio di decomporsi a caldo con sviluppo di azoto. Si parte quindi dall'anilina che dopo trasformazione in cloridrato (cloruro di fenilammonio) si diazota con acido cloridrico e nitrito sodico:



Il cloruro di diazobenzene trattato con ioduro potassico passa allo stato di ioduro di diazobenzene, il quale si decompone tosto:



Si sciolgono ad es. 20 g di anilina in una miscela di 100 g di acido cloridrico concentrato e 300 cm³ di acqua, si raffredda con ghiaccio e quando la temperatura è scesa sotto 5° si aggiungono sotto agitazione 17 g di nitrito sodico sciolti in circa 80 cm³ di acqua avendo cura di mantenere la temperatura sotto il limite indicato e che sia presente un debole eccesso di acido minerale e di acido nitroso (vedi preparazione del o-clorotoluene, n. 245). Si travasa la soluzione limpida in un pallone da un L e mezzo e si aggiungono 50 g di ioduro potassico sciolti in 100 cm³ di acqua. La miscela è lasciata per qualche ora in riposo poi è riscaldata su bagno maria sino a che è totalmente cessato lo sviluppo di azoto; la si rende allora nettamente alcalina per addizione di una soluzione concentrata di soda caustica. Si distilla in corrente di vapore, si separa il iodobenzene dall'acqua condensata mediante un imbuto a rubinetto, lo si lava con un po' di soluzione cloridrica di cloruro stannoso sino a decolorazione e poi con acqua e dopo essiccamento su cloruro di calcio fuso lo si rettifica. Bolle a 188°.

250. Cloruro di iodobenzene

Lo iodobenzene è capace di addizionare cloro dando origine allo iodocloruro C₆H₅ICl₂ in cui il iodo è trivalente. Si sciolgono ad es. 10 g di iodobenzene in 50 cm³ di cloroformio e raffreddando la soluzione con ghiaccio vi si fa gorgogliare una corrente di cloro secco sino a che questo non viene più assorbito. Si separano dei cristalli aghiformi giallognoli, i quali si raccolgono per filtrazione, si lavano col cloroformio e si fanno asciugare all'aria. Si decompongono facilmente in p-cloroiodobenzene Cl.C₆H₄.I (1,4) con liberazione di acido cloridrico.

251. Iodosobenzene

Il iodosobenzene C₆H₅IO si ottiene per azione della soda caustica sopra il cloruro di iodobenzene:



Si trituranò ad es. 10 g del cloruro di iodobenzene in una soluzione di 5 g di soda caustica in 40 cm³ di acqua, si agita ben bene e si lascia in riposo per tutto il giorno; si raccoglie poi il iodosobenzene, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare su alcuni fogli di carta da filtro. Si ottiene una sostanza amorfa giallognola d'odore caratteristico irritante.

La soluzione alcalina separata dal iodosobenzene acidificata con acido solforoso lascia separare il ioduro di difeniliodonio (C₆H₅.I.C₆H₅)I che cristallizza dall'acqua calda in cristalli di color giallo pallido.

252. Iodilbenzene

Il iodilbenzene C₆H₅IO₂ si ottiene ossidando il iodosobenzene con acido ipocloroso; cristallizza dall'acqua calda in lunghi aghi che esplodono quando vengono riscaldati a 236°-237°.

253. Acido benzensolfonico

I. L'acido benzenesolfonico $C_6H_5.SO_2H$ può venir ottenuto in base alla "reazione di Gattermann" decomponendo un sale di diazobenzene con anidride solforosa in presenza di rame precipitato¹:



Ad es. si sciolgono 10 g di aniline in 20 g di acido solforico concentrato e 150 cm³ di acqua e si diazota il solfato acido di fenilammonio così ottenuto con 8 g di nitrito sodico sciolti in 40 cm³ di acqua mantenendo la temperatura sotto i 5°. La soluzione limpida viene successivamente saturata di anidride solforosa (ne occorrono da 20 a 25 g) sempre raffreddando con ghiaccio e poscia addizionata di 50-60 g di rame precipitato umido. Quando è cessato lo sviluppo di azoto si filtra, si estrae il filtrato con etere; dalla soluzione eterea l'acido benzensolfonico si depone in aghi incolori, che si purificano per cristallizzazione dall'acqua bollente.

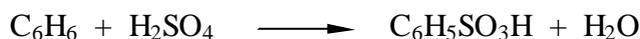
II. La riduzione dei cloruri degli acidi solfonici conduce agli acidi solfinici; dal benzensolfocloruro si ottiene l'acido benzensolfonico:



In un Pallone della capacità di 300 cm³ si sciolgono 20 g di benzensolfocloruro (vedi n. 256) in 100-120 cm³ di etere, si aggiungono 20-25 g di polvere di zinco e 10 cm³ di acqua e si riscalda la miscela su bagno maria chiudendo il pallone con un refrigerante a ricadere. Dopo circa due ore il contenuto del recipiente si è trasformato in una massa pastosa grigiastra, che si raccoglie alla pompa su un filtro di tela aiutandosi con acqua a staccarla dal pallone; si lava con acqua e poi si spappola con una soluzione di 20 g di carbonato sodico in 120 cm³ di acqua. Riscaldando alla ebollizione il benzensolfonato di zinco che si era formato passa allo stato di sale di sodio solubile; si fa bollire per circa un'ora sostituendo l'acqua che evapora, poi si filtra a caldo. Il filtrato si concentra sino a 2/3 del suo volume primitivo e dopo raffreddamento si acidifica con acido cloridrico o solforico diluito. L'acido benzensolfonico si separa in cristalli che sono raccolti, lavati in poca acqua ghiacciata e fatti ricristallizzare dall'acqua bollente; fonde a 83°.

254. Benzensolfonato di sodio.

I. È il sale più importante dell'acido benzensolfonico $C_6H_5SO_3H$ che si ottiene per solfonazione diretta del benzene:



La preparazione in piccolo si compie in un pallone da 500 cm³ unito ad un refrigerante verticale, in cui si introducono volumi eguali di benzene e di acido solforico a 98%; si riscalda in modo da mantenere il benzene in dolce ebollizione sino a che si osserva che il suo volume non diminuisce più. Occorrono da 20 a 30 ore; secondo Heinemann in presenza di una traccia di iodo la solfonazione avviene con maggior rapidità. La reazione non è completa poiché l'acqua che si libera diluisce l'acido solforico, il quale diventa inattivo quando la sua concentrazione è scesa a 80%. Si lascia raffreddare, si allontana con un imbuto a rubinetto il benzene inalterato e si diluisce la miscela di acido benzensolfonico e di acido solforico versandola in piccolo getto con precauzione in acqua. Si trasformano allora i due acidi nei loro sali di bario aggiungendo sotto agitazione e a piccole dosi del carbonato di bario solido sino a che cessa l'effervescenza; verso la fine della neutralizzazione si riscalda alla ebollizione, avendo cura di mantenere in eccesso il carbonato di

¹ Si veda a questo proposito la descrizione del metodo di preparazione di un rame precipitato particolarmente adatto nel libro "Guida pratica per la preparazione dei Prodotti chimici. Prodotti Minerali" al n. 233-I B.

bario. Si filtra, si lava il solfato di bario con acqua bollente unendo le acque di lavaggio al filtrato, il quale contiene il benzensolfonato baritico. Il liquido viene poi concentrato alquanto e lo si addiziona di carbonato sodico impiegato nella quantità necessaria; si forma del carbonato di bario insolubile e del benzensolfonato sodico che rimane in soluzione. Se la trasformazione è completa e non vi è eccesso del carbonato alcalino una porzione del liquido filtrato non deve dare effervescenza per addizione di acido cloridrico diluito e neppure precipitare se viene successivamente addizionata di solfato di sodio. Si filtra il carbonato di bario precipitato, lo si lava con acqua bollente raccogliendo le acque di lavaggio assieme al filtrato; si evapora poi il tutto in una capsula di porcellana riscaldata a fuoco diretto e quando il volume del liquido è stato ridotto a circa la metà si aggiunge un po' di nero animale e dopo qualche minuto di ebollizione si torna a filtrare. Il liquido limpido ed incolore si concentra ancora sino a formazione di una pellicola superficiale; per raffreddamento il benzensolfonato sodico si separa in lamelle cristalline incolore.

II. La solfonazione avviene con resa più alta se si impiegano per 100 g di benzene 125 g di acido solforico al 100% ottenuto mescolando circa 70 g di acido solforico a 66°Bè. con 55 g di oleum al 30%; mantenendo il benzene costantemente in ebollizione, la reazione è terminata dopo 5-6 ore.

III. Dalla miscela di acido benzensolfonico e di acido solforico si passa direttamente al sale sodico senza la fase intermedia del sale baritico, versandone un volume, goccia a goccia e sotto agitazione, in circa 2 volumi di una soluzione satura di cloruro di sodio mantenuta fredda mediante un bagno di acqua ghiacciata. In queste condizioni il benzensolfonato di sodio si depone allo stato cristallino; una parte, in media il 5%, rimane però disciolta nella soluzione salina.

255. Metabenzendisolfonato sodico

L'acido m-benzendisolfonico $C_6H_4(SO_3H)_2$ viene preparato per azione dell'acido solforico fumante sopra il benzene ad una temperatura di 270°-275°. In un pallone unito ad un refrigerante a ricadere si introducono 90 g di oleum e si aggiungono dall'alto del refrigerante 24 g di benzene, facendolo colare molto lentamente, mentre si riscalda verso i 100°. Quando, dopo alcune ore, tutto il benzene so è disciolto si porta la temperatura a 270°-275° per circa 30 minuti, poi si raffredda, si versa la miscela acida in circa 1 L di acqua e procedendo come è stato descritto per il benzensolfonato di sodio (vedi n. precedente) si neutralizza con carbonato di bario, trasformando in seguito il sale baritico in sale sodico. Nella solfonazione ha pure preso origine una piccola quantità di acido p-benzensolfonico per cui il m-benzendisolfonato di sodio contiene anche del p-derivato, il quale in pratica non viene separato.

256. Benzensolfocloruro

I. Per preparare questo composto si fa reagire la cloridrina solforica sul benzene:



Si impiega un pallone da distillare della capacità di 250 cm³ che si immerge in un bagno di acqua ghiacciata e si chiude con un tappo di gomma portante due fori; in uno si fa passare un lungo termometro il cui bulbo giunge sino al fondo del pallone, nell'altro una piccola ampolla a rubinetto la cui estremità giunge anch'essa sino al fondo del pallone, il tubo laterale di questo si unisce ad un tubo di vetro opportunamente piegato la cui estremità penetra verticalmente in una beuta contenente dell'acqua (destinata ad assorbire l'acido cloridrico sviluppatosi nella reazione) giungendo a qualche mm dal livello dell'acqua. Si introducono nel pallone 80 g di cloridrica solforica e nell'ampolla 20 g di benzene che si lascia gocciolare molto lentamente nel mentre si scuote di tanto in tanto il pallone per facilitare la miscela dei due liquidi. La temperatura non deve oltrepassare i 5°. Dopo circa un'ora si lascia in riposo per tutta una notte alla temperatura ordinaria, poi si versa la massa liquida sopra del ghiaccio pesto; il prodotto oleoso separatosi viene sciolto in cloroformio

agitando. La soluzione cloroformica è decantata, lavata con poca acqua, filtrata attraverso un filtro di carta asciutta e lasciata per qualche ora a contatto di cloruro di calcio fuso e poi riscaldata a bagno maria sino a evaporazione del cloroformio. Il residuo si sottopone alla distillazione frazionata sotto 20 mm (alla pressione ordinaria il benzensolfocloruro distilla a 246°-247° decomponendosi, raccogliendo a parte ciò che passa fra 132° e 136°. Lasciando tale distillato per molto tempo nel ghiaccio pesto il benzensolfocloruro cristallizza in prismi rombici fondenti a 14,5°. Il residuo contiene il difenilsolfone (vedi n. 257).

II. Il benzensolfocloruro può anche venir ottenuto trattando il benzensolfonato di sodio con pentacloruro di fosforo:



Si prendono ad es. 30 g di benzensolfonato sodico secco e si mescolano con 40 g di pentacloruro di fosforo; la miscela si riscalda per circa mezzora su bagno maria bollente, poi dopo raffreddamento si versa in acqua ghiacciata agitando. Si separa una sostanza oleosa che si lava con acqua e si estrae con etere; la soluzione eterea filtrata ed evaporata abbandona il benzensolfocloruro.

257. Difenilsolfone

I. Il difenilsolfone $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ si forma come sottoprodotto durante la preparazione del benzensolfocloruro per azione della cloridrica solforica sul benzene (vedi n. 256-I); il benzensolfocloruro reagisce con una molecola di benzene dando l'arilsolfone corrispondente:



Il residuo rimasto nel Pallone dopo la distillazione del benzensolfocloruro viene sciolto in alcol bollente; dalla soluzione si depone in cristalli lamellari incolori, fondenti a 128°.

II. Lo si ottiene in maggior quantità se il benzensolfocloruro viene riscaldato con benzene in presenza di cloruro di alluminio anidro, oppure se si fa agire, sempre in presenza di cloruro di alluminio anidro, il cloruro di solforale sul benzene.

258. Toluensolfocloruri

Per azione della cloridrica solforica sopra il toluene si ottiene una miscela di orto e para-toluensolfocloruro $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2\text{Cl}$.

L'operazione si conduce nel modo descritto per il benzensolfocloruro (vedi n. 256) impiegando per 100 g di toluene 350 g di cloridrina solforica priva di anidride solforica; il trattamento si compie raffreddando in modo che la temperatura non salga sopra i 5° e quando è terminato (dopo una notte di riposo) si cola il contenuto del pallone su 500 g di ghiaccio.

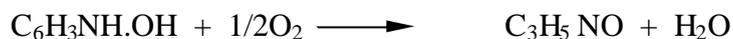
Si decanta l'olio dall'odore sgradevole che si è separato, lo si lava con l'acqua, lo si asciuga su cloruro di calcio fuso e poi lo si raffredda per 12 ore almeno a -20° mediante una opportuna miscela frigorifera (miscela di 36 p. di cloruro sodico e 64 p. di ghiaccio oppure di 67 p. di cloruro di magnesio cristallizzato e 33 p. di ghiaccio) o con ghiaccio secco (anidride carbonica solida). In queste condizioni il p-toluensolfocloruro passa allo stato solido mentre l'o-derivato rimane liquido; si procede alla filtrazione alla pompa effettuata anch'essa a -20° (imbuto circondato dalla miscela refrigerante).

La separazione dei due isomeri non è però completa; l'o-toluensolfocloruro trattiene sempre una certa quantità dell'isomero.

L'o-toluensolfocloruro bolle a 125°-128° sotto 10 mm; il p-toluensolfocloruro è una sostanza cristallina giallognola che fonde a 69° e bolle a 136° sotto 10 mm.

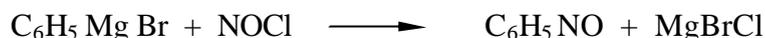
259. Nitroso-benzene

I. Lo si ottiene per ossidazione della beta-fenilidrossilammina (vedi n. 316) con la miscela solfocromica:



Si sciolgono ad es. 4 g della fenilidrossilammina ridotta allo stato di polvere fina in una miscela, raffreddata a 0°, di 12 g di acido solforico concentrato e di 200 cm³ di acqua. Si introduce in un colpo solo una soluzione egualmente raffreddata di 4,8 g di bicromato potassico in 300 cm³ di acqua e dopo agitazione si lascia in riposo sempre mantenendo la miscela nel ghiaccio. Dopo 30-40 minuti si raccoglie il nitrobenzene, lo si lava con acqua e lo si asciuga nel vuoto su acido solforico. Si presenta in lamelle incolore, che fondono a 68° in un liquido di color verde smeraldo.

II. Lo si può ottenere altresì per azione del cloruro di nitrosile sul fenilmagnesio (B. Oddo):



Si prepara una soluzione eterea di bromuro di fenilmagnesio in un Pallone chiuso da un tappo a due fori; in uno di questi passa un refrigerante ascendente, nel secondo un tubo piegato ad angolo retto la cui estremità inferiore pesca nella soluzione eterea. Attraverso a questo tubo si fanno passare i vapori di cloruro di nitrosile.

Il nitrosobenzene si forma con resa del 56% a lato di un po' di difenile.

260. Nitro-benzene

Si ottiene il nitrobenzene (essenza di mirbana) C₆H₅NO₂ facendo agire acido nitrico concentrato sul benzene in presenza di acido solforico concentrato destinato a fissare l'acqua liberata nella reazione:



In un pallone da 300 cm³ si introducono 60 cm³ di acido nitrico delle densità 1,40 e 70 cm³ di acido solforico a 66°Bè; dopo raffreddamento si introducono a piccole porzioni distanziate 50 g di benzene, senza chiudere il pallone affinché i gas che si svolgono possono uscire liberamente; si agita e si raffredda in modo che la temperatura non salga sopra i 50°. Quando tutto il benzene è stato introdotto si continua ad agitare riscaldando però a bagno maria a 60°-65° per 30-40 minuti.

Dopo raffreddamento si allontana con una boccia separatrice la maggior quantità della miscela sulla quale galleggia il nitrobenzene, poi si lava questo più volte con 50 cm³ di acqua per volta sino a che le acque di lavaggio sono neutre ed il derivato nitrico si presenta come un liquido oleoso limpido. Lo si fa allora colare in un bicchiere contenente del cloruro di calcio fuso e poi lo si distilla usando un refrigerante ad aria (semplice tubo di vetro lungo circa 1 m), riscaldando a fiamma diretta; distilla da dapprima un po' di benzene inalterato, poi fra 205° e 207° passa il nitrobenzene.

La distillazione viene interrotta quando il contenuto del palloncino prende una colorazione bruna.

261. Meta-dinitro-benzene

Il 1,3-dinitrobenzene C₆H₄(NO₂)₂ si ottiene facendo agire la miscela solfonitrica sul mononitrobenzene. In un bicchiere della capacità di 500 cm³ si introducono 60 g di nitrobenzene e portandoli a 100° si aggiunge una miscela di 225 g di acido solforico a 66°Bè e di acido nitrico a

47°Bè, la quale si versa goccia a goccia nel corso di mezz'ora nel mentre si mantiene la massa in movimento energico mediante un agitatore meccanico a palette. Si deve mantenere la temperatura sotto i 115°. Quando la miscela acida è stata tutta introdotta si agita ancora per altri 30 minuti, poi si lascia raffreddare e si versa la massa in circa 500 cm³ di acqua mantenuta in agitazione. Il m-dinitrobenzene precipita come massa granulosa giallastra, che si lava più volte per decantazione prima con acqua tiepida, poi con una soluzione diluita di soda e successivamente con acqua fredda. Il prodotto lavato è raccolto su una tela, seccato all'aria od in stufa a 70°-75° e purificato sciogliendolo a caldo nell'alcol; dopo filtrazione si lascia cristallizzare per raffreddamento. Si ottengono dei cristalli prismatici di color giallo chiaro, che fondono a 90°. Si tenga presente che il dinitrobenzene è tossico; si deve evitare che venga a contatto della pelle.

Nella solfonazione prendono origine anche delle quantità variabili degli isomeri orto e para, ma essi rimangono quasi per intero nelle acque madri alcoliche.

262. Cloro-nitro-benzene

La nitratura del monoclorobenzene conduce ad una mescolanza dell'orto e para cloronitrobenzene C₆H₄.NO₂.Cl con piccole quantità del derivato meta. Si fanno reagire a 0°, raffreddando con ghiaccio, 25 g di clorobenzene con una miscela di 15 cm³ di acido nitrico fumante d. 1,40 e 10 cm³ di acido nitrico fumante d. 1,52. Il prodotto della reazione è costituito all'incirca per il 30% dall'isomero orto e per il 70% da quello para, la cui proporzione è tanto più grande quanto più bassa è la temperatura di nitratura. Dopo separazione dell'acqua acida e lavaggio con acqua ghiacciata, si mantiene il prodotto per qualche tempo a 90°: una parte del p-cloronitrobenzene cristallizza (fonde a 33°); la parte rimasta liquida si sottopone a distillazione frazionata sotto un vuoto di 8 mm a 113° passa il p-cloronitrobenzene assieme al meta derivato, a 119° distilla l'o-cloronitrobenzene.

263. Cloro-dinitro-benzene

Il 1-cloro-2,4-dinitro-benzene Cl.C₆H₃(NO₂)₂ si ottiene conducendo la nitratura del monoclorobenzene nel modo che segue. Si prendono 20 g di questo composto e si fanno cadere a piccole porzioni e sotto continua agitazione in 50 cm³ di acido nitrico d. 1,51 raffreddando con l'immergere di tanto in tanto il recipiente in acqua. Alla soluzione rossa risultante, la quale contiene una miscela di orto e di para-cloronitrobenzene, si aggiungono sempre sotto agitazione 50 cm³ di acido solforico concentrato; il liquido si riscalda ed i due isomeri si trasformano entrambi nel clorodinitrobenzene, il quale si separa come olio giallastro. Lo si sottopone per circa 2 ore all'azione del bagno maria bollente onde rendere completa l'introduzione del secondo gruppo nitrico, poi si versa la miscela su ghiaccio pesto agitando; il clorodinitrobenzene si rapprende in un magma cristallino giallastro che si raccoglie dopo riposo, si lava con acqua sino a reazione neutra e dopo essiccamento all'aria lo si ricristallizza dall'alcol. Va maneggiato con prudenza per le irritazioni dolorose che provoca sulla pelle.

264. Acido orto-nitro-benzen-solfonico

Il procedimento più comodo per preparare questo acido NO₂C₆H₄SO₃H consiste nel solfonare 120 g di benzolo¹ con 270 g di acido solforico fumante al 10% di anidride solforica effettuando la solfonazione per 2 ore a 110°; si procede in seguito alla nitratura, condotta a 95°, con 245 g di acido nitrico al 65%. Successivamente si versa in una soluzione di 225 g di solfato ferroso cristallizzato in circa 750 cm³ di acqua e si lascia raffreddare; il sale di ferro dell'acido m-nitrobenzen-solfonico che si è formato contemporaneamente si depone allo stato solido. Dopo 10 ore si filtra, si concentra su bagno la separazione, che avviene a freddo, del sale di ferro dell'acido p-

¹ Antica denominazione del benzene

nitrobenzensolfonico assieme a piccole quantità del meta derivato. Concentrando l'acqua madre sino a 1,36-1,37 si separa il sale di ferro dell'acido o-nitrobenzensolfonico, il quale è raccolto e successivamente decomposto con acido solforico diluito per avere l'acido libero.

265. Acido meta-nitro-benzen-solfonico

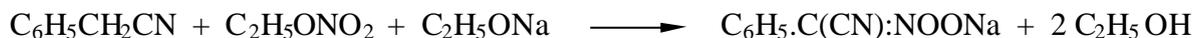
Viene preparato allo stato di sale di sodio procedendo come appresso. In un grosso bicchiere di porcellana contenente 150 g di acido solforico fumante al 25% di anidride solforica si introducono lentamente 50 g di nitrobenzene; la miscela si mantiene a 105°-110° sino a che è scomparso l'odore caratteristico del nitrobenzene. A questo punto si lascia raffreddare, si versa il prodotto su 200 g circa di ghiaccio pesto agitando rapidamente l'acido nitrobenzensolfonico passa in soluzione, mentre rimane indisciolto un po' di sulfone. Si aggiungono alla soluzione a piccole porzioni 150 g di sale da cucina macinato, per cui prende origine il sale sodico dell'acido m-nitrobenzensolfonico, il quale si depone per la sua insolubilità nella soluzione satura di cloruro di sodio. Si lascia in riposo per almeno 12 ore in un ambiente fresco; si raccoglie poi il prodotto solido e lo si purifica per ricristallizzazione dell'acqua bollente.

266. Nitro-toluene

La nitratura del toluene allo scopo di ottenere il mononitroderivato conduce alla formazione dei tre isomeri orto, meta e para, la cui proporzione varia a seconda della temperatura alla quale viene effettuata. Verso i 60° prende origine principalmente l'o-mononitrotoluene, mentre sotto i 30° è maggiore la quantità del para derivato che si forma; quella del m-nitrotoluene è sempre piccola. Per 100 g di toluene si impiega una miscela di 100 g di acido nitrico a 44°Bè e 150 g di acido solforico a 66°Bè; l'operazione si conduce nel modo descritto per il nitrobenzene, facendo variare opportunamente la temperatura di nitratura. Dal prodotto lavato ed asciugato si separa il p-nitrotoluene per raffreddamento prolungato a 10° oppure per distillazione frazionata; cristallizza in prismi rombici fondenti a 54° e bollenti a 238° alla pressione ordinaria. L'orto derivato è liquido alla pressione ordinaria e bolle a 218°-220°; il m-nitrotoluene solidifica a 16° e bolle a 230°.

267. Fenil-nitro-metano

Questo composto dalla formula $C_6H_5CH_2NO_2$ si ottiene introducendo in una miscela di quantità equimolecolari di cianuro di benzile e nitrito di etile dell'etilato sodico; prende origine il sale di sodio del fenilisonitroacetoneitrile:



Che si separa allo stato di massa cristallina, la quale dopo lavaggio con etere è fatta cristallizzare dall'alcol.

Per successiva ebollizione con soda caustica sino a che non si osserva più lo sviluppo di ammoniaca si ottiene il sale sodico dell'acido fenilisonitroacetoneitrile che per trattamento con un acido diluito libera il fenilisonitrometano $C_6H_5CH:NOH$. Quando cessa lo sviluppo di anidride carbonica si estrae con etere; dalla soluzione eterea lo si ottiene in cristalli fondenti a 84°, i quali in soluzione si trasformano nell'ordinario fenilnitrometano, liquido giallognolo bollente a 225°-228°.

268. Dinitro-toluene

Il 2,4-dinitrotoluene $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$, che è il principale dinitroderivato del toluene, si prepara facendo agire alla temperatura di 85°- 90° sopra 20 g di p-nitrotoluene una miscela formata da 15 g di acido nitrico d. 1,5 e 30 g di acido solforico a 66°Bè. Il prodotto separato dalla miscela acida e

lavato con acqua calda si solidifica per raffreddamento formando dei cristalli aghiformi che fondono a 70°-71°. Lo si purifica facendolo cristallizzare dall'acetone.

269. Acido p-nitrotoluen-solfonico

L'acido 2,4-nitro-2-toluen-solfonico $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3.\text{NO}_2.\text{SO}_3\text{H}$ viene ottenuto riscaldando a bagno maria 50 g di p-nitrotoluene con 200 g di oleum sino a che un campioncino della massa si scioglie completamente nell'acqua; si versa allora il prodotto della reazione in 300 cm³ di acqua, da cui per raffreddamento si depone l'acido solfonico allo stato di cristalli giallognoli contenenti 2,5 molecole di acqua.

270. Acido dinitro-stilben-disolfonico

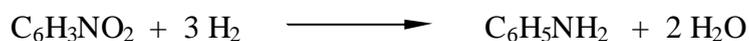
Ha la formula $\text{HSO}_3.\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3.\text{NO}_2.\text{SO}_3\text{H}$ e si prepara sciogliendo 10 g di p-nitrotoluen-solfonato di sodio in 200 cm³ di acqua calda, aggiungendo 20 cm³ di soda caustica al 30% e 50 cm³ di una soluzione di ipoclorito sodico contenente 7% di cloro attivo; si riscalda a 5° sino a che l'ipoclorito è tutto decomposto. Per raffreddamento il sale di sodio dell'acido dinitrostilbensolfonico si depone allo stato cristallino. Lo si raccoglie e dopo purificazione, raggiunta facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente, si aggiunge alla soluzione calda del sale in acqua un leggero eccesso di acido cloridrico; per raffreddamento si hanno dei cristalli di color giallo pallido.

271. Muschio xilene

Con questo nome si indica il trinitrobutilxilene, uno dei più comuni muschi artificiali. Lo si ottiene per nitratura del pseudo-butilxilene. Si pongono in un bicchiere a pareti robuste 25 g di acido nitrico fumante e vi si aggiungono poco a poco sotto buona agitazione 10 g di pseudo-butilxilene (vedi n. 233) ridotto in polvere fina; quando esso è passato in soluzione si introducono 25 g di acido solforico fumante al 20% di anidride solforica e si mantiene la massa in movimento a 70° per 3 ore. Si versa in seguito il prodotto della reazione in acqua fredda; si raccoglie il nitroderivato separatosi, lo si lava ben bene e poi lo si asciuga. Sciogliendolo nell'alcol caldo per raffreddamento passa allo stato di cristalli giallognoli fondenti a 113°.

272. Anilina

La monofenilammina $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, chiamata comunemente anilina, si ottiene per riduzione del nitrobenzene con idrogeno nascente:



Il quale è prodotto in seno al nitroderivato facendo reagire ferro e acido cloridrico; nella preparazione in laboratorio il ferro è comunemente sostituito da stagno. Si deve impiegare della limatura di ferro molto fina, ben sgrassata; la riduzione anche in piccola scala avviene bene se si adopera il "ferro porfirizzato" usato nelle farmacie.

In un pallone di vetro robusto della capacità di circa 2 L si introducono 150 g circa di limatura di ferro, 150 cm³ di acqua e 20 cm³ di acido cloridrico concentrato; per iniziare lo sviluppo dell'idrogeno si agita e si riscalda dolcemente. Si lasciano cadere goccia a goccia nell'intervallo di 30-40 minuti, 100 g di nitrobenzene, agitando continuamente e raffreddando se la temperatura tende a salire sopra 80°-90°. Quando tutto il nitroderivato è stato introdotto si continua ad agitare per qualche tempo sino a che non si percepisce più l'odore caratteristico di mandorle amare del nitrobenzene. A questo punto si alcalinizza il liquido con soda o con latte di calce e si esporta

l'anilina formatasi per distillazione in corrente di vapore. Si arresta la distillazione quando nel distillato non si osservano più delle gocce oleose. Si trasporta allora il distillato in una boccia separatrice, si lascia in riposo, si fa colare l'anilina costituente lo strato inferiore e si satura il liquido acquoso con sale onde determinare la separazione dell'anilina disciolta; quella che si torna a separare si unisce alla precedente. Si asciuga su carbonato potassico anidro e si distilla raccogliendo la frazione che passa a 182°-184°. Il prodotto bolle a 183°.

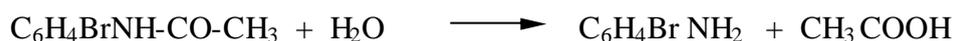
273. Cloruro di fenilammonio

Nel linguaggio tecnico è ancora chiamato cloridrato di anilina e gli si dà la formula $C_6H_5 NH_2.HCl$ invece di $C_6H_5 NH_3Cl$.

Si separa mescolando in una capsula di porcellana 100 g di anilina con 110 cm³ di acido cloridrico d. 1,18, il quale va versato goccia a goccia sotto agitazione energetica; la salificazione della base organica ha luogo con sviluppo di calore. Per raffreddamento si ottiene un prodotto bianco che si fa sciogliere nella quantità strettamente necessaria di acqua bollente; la soluzione filtrata abbandona per raffreddamento il sale allo stato di cristalli bianchi che fondono a 192°.

274. Bromo-anilina

La p-bromoanilina $C_6H_4BrNH_2$ si ottiene per idrolisi della p-bromoacetanilide (vedi n. 281) determinata da acido cloridrico:



Si sciolgono in un pallone un unito ad un refrigerante a ricadere e riscaldato su bagno maria 20 g di p-bromoacetanilide in 40 cm³ di alcol di 95°, si introducono dall'alto del refrigerante ed a piccole porzioni 20 cm³ di acido cloridrico concentrato e si continua a riscaldare sino a che un campioncino della massa reagente fornisce per diluizione con acqua una soluzione limpida. Si aggiunge allora un po' di acqua e togliendo il refrigerante si fa bollire per alcuni minuti onde scacciare l'alcol e l'acetato di etile che si è formato per reazione fra l'alcol e l'acido acetico messo in libertà, poi si neutralizza esattamente con una soluzione diluita di soda caustica. La p-bromoanilina si separa allo stato olio, il quale ben presto solidifica in una poltiglia cristallina; la si filtra, si lava con acqua e si fa asciugare all'aria.

275. Meta-nitro-anilina

La 1,3-nitroanilina $C_6H_4NO_2NH_2$ si ottiene per riduzione del m-dinitrobenzene mediante solfuro di sodio. Si introducono sotto forte agitazione 10 g di m-dinitrobenzene (vedi n. 261) in 50 cm³ di acqua bollente e nella emulsione si aggiungono poco a poco a poco 25 g di solfuro di sodio cristallizzato commerciale sciolto in 25 cm³ di acqua calda. Si mantiene la miscela ad una temperatura prossima alla ebollizione per circa 30 minuti, poi si getta tutto il prodotto su ghiaccio pesto. La m-nitroanilina si depona in una massa cristallina gialla, che si raccoglie, si lava con poca acqua ghiacciata, si scioglie nella quantità strettamente necessaria di acqua bollente; dalla soluzione filtrata per raffreddamento si ottengono dei cristalli aghiformi fusibili a 114°.

276. Para-nitro-anilina

La 1,4-nitroanilina $C_6H_4NO.NH_2$ ottenuta per idrolisi della p-nitroacetanilide. Si prendono 50 g di questo derivato (vedi n. 282) e si fanno bollire per 2-3 ore, sotto la cappa di aspirazione, con 50 cm³ di acqua e circa 50 cm³ di soda caustica al 30%; il liquido reagente deve essere sempre alcalino. Quando un campioncino si scioglie completamente in acido cloridrico la reazione è terminata. Si

lascia raffreddare; la p-nitroanilina cristallizzata si raccoglie, si lava con acqua fredda e si purifica facendola ricristallizzare dall'acqua bollente. Fonde a 146°.

277. Picrammide

È la 2,4,6-trinitroanilina $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$. Si sciolgono 41,4 g di p-nitroanilina in 410 g di acido solforico a 66°Bè; a parte si fanno sciogliere in egual quantità di tale acido 60,6 g di nitrato potassico ed a questa soluzione, raffreddata a 0°, si aggiunge poco a poco, nello spazio di un'ora, quella della nitroanilina, evitando che la temperatura superi i 5°. Poiché lo sviluppo del calore di reazione è notevole si deve raffreddare con una miscela di ghiaccio e sale. Si lascia in riposo per tutta la notte, poi sempre mantenendo la temperatura verso 0° si aggiungono 450 cm³ di una soluzione satura di cloruro sodico raffreddata preferibilmente a -10°; si agita per 2 ore, poi si raccoglie la picrammide separatasi allo stato di polvere finissima (la separazione avviene meglio per centrifugazione), la si lava con acqua e si fa asciugare. Fonde a 192°-195°.

278. Acido metanilico

L'acido m-anilinsolfonico $C_6H_3SO_3H.NH_2$ si prepara riducendo l'acido m-nitrobenzensolfonico; si può partire dal suo sale di sodio (vedi n. 265). Si prendono ad es. 10 g del sale sodico, si sciolgono in circa 100 cm³ di acqua e dopo aver aggiunto dell'acido solforico in leggero eccesso si porta la soluzione alla ebollizione. Si introducono allora a piccole porzioni 25 g di limatura di ferro assai fina e sgrassata e si continua a far bollire per circa mezz'ora, avendo cura di mantenere una buona agitazione. Si alcalinizza successivamente con una soluzione di carbonato sodico, la quale va aggiunta poco a poco causa l'anidride carbonica che si sviluppa. Si filtra e si evapora il filtrato sino a pellicola superficiale. Acidificando la soluzione con acido cloridrico concentrato si determina la separazione dell'acido metanilico allo stato di poltiglia cristallina, la quale è raccolta per filtrazione alla pompa. Si purifica il prodotto facendolo ricristallizzare dall'acqua bollente.

279. Acido solfanilico

L'acido solfanilico, cioè l'acido p-anilinsolfonico, si ottiene riscaldando a circa 200° il solfato di anilina (solfato di fenilammonio), il quale così perde una molecola di acqua e subisce una trasposizione molecolare:



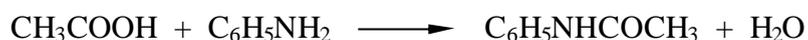
In un bicchiere di porcellana della capacità di circa 200 cm³ immerso in un bagno di olio minerale si introducono 50 g di anilina e 55 g di acido solforico a 66°Bè, il quale si aggiunge poco a poco agitando; la miscela si riscalda e diventa semisolida per formazione del solfato di anilina. Viene in seguito riscaldata a 200°-220° per qualche ora, cioè sino a che un campione del prodotto sciolto in soda caustica diluita bollente non lascia più scorgere delle goccioline oleose di anilina. Si lascia allora raffreddare, poi si toglie il bicchiere dal bagno d'olio e dopo averlo ben asciugato con uno straccio, lo si immerge in una capsula di porcellana contenente dell'acqua. Portando questa alla ebollizione si aggiungono circa 20 g di soda caustica (si deve avere reazione alcalina) e quando la massa fusa di acido solfanilico è tutta passata in soluzione alcuni g di nero animale¹; si filtra poi a caldo la soluzione del solfanilato sodico. Il filtrato è concentrato e acidificato con acido cloridrico (sino a colorazione blu sulla cartina al rosso Congo); si lascia in riposo per qualche tempo, si raccoglie l'acido solfanilico precipitato, lo si lava con poca acqua fredda e lo essicca all'aria o in stufa. Se il prodotto non è di un bel bianco lo si torna a sciogliere nella quantità necessaria di

¹ Carbone di origine animale

soluzione bollente di soda caustica, aggiungendo di nero animale, filtrando a caldo e riprecipitando con acido cloridrico.

280. Acetanilide

I. L'acetanilide si ottiene facendo agire acido acetico glaciale sopra l'anilina:



In un pallone munito di refrigerante ascendente si riscaldano 20 g di anilina con 30 g di acido acetico glaciale per circa 10-12 ore sino a che alcune gocce del liquido cristallizzano per raffreddamento. Si versa in piccolo getto allora la massa liquida ancora calda in circa 50 cm³ di acqua calda, si porta alla ebollizione aggiungendo un pizzico di carbone animale e si lascia bollire per 10-15 minuti. Si filtra poi attraverso un filtro caldo e si lascia raffreddare; l'acetanilide si separa in pagliette bianche, che si raccolgono, si lavano con acqua e si fanno seccare. Se il prodotto non ha un bel color bianco si ripete la cristallizzazione dall'acqua bollente con addizione di carbone animale. L'acetanilide fonde a 112°.

II. Il derivato acetico si ottiene più rapidamente facendo agire anidride acetica sopra l'anilina. Si sciogliono ad es. a caldo 10 g di acetato di sodio anidro in 25 cm³ di acido acetico glaciale, si aggiungono agitando 20 g di anilina e successivamente a piccole porzioni 23 g di anidride acetica. Si libera una grande quantità di calore; quando la temperatura della massa tende a diminuire si riscalda ancora per qualche minuto su bagno maria, poi si aggiungono 150 cm³ di acqua fredda. L'acetanilide si depone in pagliette bianche che si raccolgono, si lavano e si essiccano.

281. Para-bromo-acetanilide

Si sciogliono ad es. 20 g di acetanilide in circa 100 cm³ di acido acetico glaciale e raffreddando con acqua vi si fanno gocciolare 9,5 g di bromo; quando l'alogeno è stato tutto introdotto si lascia in riposo per circa un'ora poi si aggiungono da 100 a 150 cm³ di acqua fredda.

La p-bromo-acetanilide si separa allo stato solido; viene raccolta, lavata con acqua e fatta ricristallizzare dall'alcol bollente. Fonde a 167°.

282. Para-nitro-acetanilide

La p-nitroacetanilide C₆H₄NO₂NHCOCH₃ si ottiene nel modo seguente: in un pallone contenente 30 g di acido solforico concentrato si introducono a piccole porzioni agitando 10 g di acetanilide secca e macinata mantenendo la temperatura non oltre i 25° per evitarne la saponificazione. Quando tutto il derivato acetico è passato in soluzione (occorrono da 1 a 2 ore) si circonda il pallone con ghiaccio pesto e si introduce molto lentamente agitando una miscela solfonitrica fredda preparata con 15 g di acido nitrico a 40°Bè ed altrettanto di acido solforico a 66°Bè. La temperatura durante la nitratura va tenuta a 2°-3° altrimenti prende origine della o-nitroacetanilide. Si lascia in riposo per circa un'ora, poi si versa in circa 500 cm³ di acqua contenente dei pezzi di ghiaccio. La p-nitroacetanilide si depone; la si filtra e dopo lavaggio con acqua la si fa bollire per pochi minuti con una soluzione molto diluita di soda caustica allo scopo di idrolizzare l'o-nitroacetanilide presente; si torna a filtrare a caldo e poi si lava e si fa asciugare.

283. Para-ammido-acetanilide

La p-ammidoacetanilide C₆H₄.NH₂.NHCOCH₃ viene preparata per riduzione del nitroderivato corrispondente. In un pallone si introducono ad es. 10 g di limatura di ferro assai fina e sgrassata, 30 cm³ di acqua e 2 g di acido acetico al 40% ed agitando mentre si riscalda su bagno maria si lasciano

cadere poco a poco 10 g di p-nitroacetanilide macinata. La temperatura non deve superare i 75°-80°. Quando il liquido non è più giallo si aggiunge a caldo una soluzione diluita di carbonato sodico addizionata di qualche goccia di solfuro ammonico sino ad avere una debole reazione alcalina e si filtra il precipitato formatosi, che si lava con acqua bollente unendo l'acqua di lavaggio al filtrato. Questo viene concentrato sino a che per raffreddamento la p-ammidoacetanilide cristallizza per raffreddamento. La si raccoglie e la si purifica facendola ricristallizzare da poca acqua bollente. Fonde a 161°.

284. Benzensolfammide

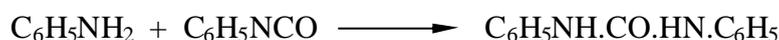
La benzensolfammide $C_6H_5SO_2NH_2$ viene preparata facendo agire carbonato ammonico sopra il benzensolfocloruro:



Si riscaldano su bagno maria in una capsula di porcellana 100 g di carbonato ammonico polverizzato con 10 cm³ di benzensolfocloruro (vedi n. 256) agitando e prolungando il riscaldamento sino a scomparsa dell'odore caratteristico del solfocloroderivato. Dopo raffreddamento si riprende con acqua, si filtra alla pompa e si purifica la benzensolfammide facendola cristallizzare dall'alcol. Fonde a 153°.

285. Difenil-urea

I. La difenilurea simmetrica o carbanilide $(C_6H_5NH)_2CO$ può venir preparata sciogliendo 10 g di anilina in 100 cm³ di etere anidro e poi aggiungendo 13 g di isocianato di fenile sciolti in circa 50 cm³ di etere; la reazione fra questi due prodotti avviene rapidamente:



Si allontana l'etere per distillazione su bagno maria e si fa cristallizzare il residuo dall'alcol; si ottengono dei prismi incolori fondenti a 235°.

II. La si ottiene anche facendo agire il fosgene sopra una sospensione acquosa di anilina; si forma dapprima l'isocianato di fenile:



Il precipitato riscaldato con acido cloridrico si trasforma nel cloruro dell'acido carbanilico $C_6H_5NHCOC_6H_5$ che a sua volta dà origine alla difenilurea.

286. Difenil-tiourea

La difeniltiourea o tiocarbanilide $(C_6H_5NH)_2CS$ si ottiene facendo agire l'anilina sul solfuro di carbonio:



In un pallone collegato ad un buon refrigerante a ricadere e riscaldato su bagno maria si fa bollire dolcemente per 4-5 ore una miscela formata da 50 g di solfuro di carbonio, 50 g di alcol, 40 g di anilina e circa g 0,25 di zolfo cristallizzato, il quale catalizza la reazione. Si distilla poi l'eccesso di solfuro di carbonio, si lava il residuo con acido cloridrico molto diluito per allontanare l'anilina che non ha reagito e lo si scioglie in alcol assoluto bollente. La soluzione filtrata a caldo viene

addizionata di acqua calda sino a principio di intorbidimento e poi lasciata in riposo; la difeniltiourea si depone per raffreddamento in cristalli lamellari, i quali sono raccolti, lavati e fatti asciugare. Fondono a 151°.

287. Difetil-guanidina

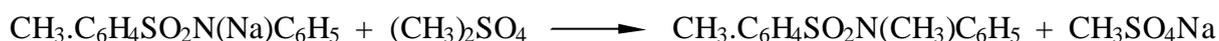
Si desolfora la tiocarbanilide (vedi n. precedente) riscaldandone la soluzione ammoniacale alcolica con solfato di piombo; si distilla l'alcol, si estrae il residuo con acqua calda e si precipita la difetilguanidina $\text{NH.C(NH.C}_6\text{H}_5)_2$ per addizione di alcali. Si filtra, si lava e si asciuga. Fonde a 147,5°.

288. Monometil-anilina

La monometilanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_3$ si ottiene metilando l'anilina con il solfato di-metilico e il p-toluensolfocloruro. Si versano 25 cm³ di acqua su 10 g di anilina e si aggiungono alternativamente a piccole porzioni e agitando, 25 g di p-toluensolfocloruro e 82 cm³ di soluzione limpida contenente il sale di sodio della p-toluensolfoanilide:



Aggiungendo sotto forte agitazione 10 cm³ di solfato di-metilico si separa la toluensolfometilanilide:



Essa viene raccolta e riscaldata per 3 ore a bagno maria con una miscela di 34 cm³ di acido solforico a 66°Bè e 13,5 g di acido acetico glaciale e successivamente a 120° sino a che un po' della massa si scioglie completamente in acqua. In queste condizioni la toluensolfometilanilide viene saponificata:



Si versa allora tutto il prodotto della reazione in acqua alcalinizzata con idrossido di sodio e si estrae la monometilanilina con etere. Dalla soluzione eterea per distillazione del solvente si ottiene la base organica allo stato di olio bollente a 195°.

289. Metil-fenil-nitroso-ammina

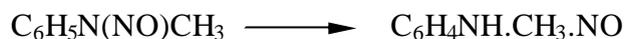
La metilfenilnitrosoammina $\text{C}_6\text{H}_4\text{N(NO)CH}_3$ si ottiene per azione dell'acido nitroso sopra la monometilanilina:



Si sciolgono ad es. 15 g di monometilanilina in 30 g di acido cloridrico d. 1,19 e 200 cm³ di acqua; alla soluzione raffreddata con ghiaccio si aggiunge poco a poco agitando una soluzione di nitrito sodico al 15% anch'essa raffreddata sino a che una goccia del liquido deposta su una cartina alla salda di amido iodurata fornisce una macchia nettamente blu nera stabile per almeno due minuti. La metilfenilnitrosoammina si separa come olio che si estrae con etere e rimane come residuo dopo eliminazione del solvente. Per raffreddamento con ghiaccio cristallizza; fonde a 12°-15°.

290. Para-nitroso-metil-anilina

La p-nitrosomonometil-anilina $C_6H_4.NHCH_3.NO$ viene ottenuta sciogliendo 10 g ad es. di metilfenilnitrosoammia in 25 cm³ di etere ed aggiungendo 40 g di alcol assoluto saturato a freddo di acido cloridrico gassoso. La miscela prende subito una colorazione aranciata e lascia deporre dei cristalli gialli che diventano sempre più abbondanti:



Essi sono costituiti dal cloridrato della nitrosometil-anilina e per la loro debole stabilità vanno subito raccolti, sciolti in poca acqua fredda e decomposti con carbonato sodico in debole eccesso. La nitrosoammia messa in libertà viene estratta con etere; dopo distillazione del solvente il residuo è sciolto in benzene bollente. Dalla soluzione per raffreddamento la p-nitrosomonometil-anilina cristallizza in grandi pagliette azzurre, che fondono a 118°.

291. Dimetil-anilina

La dimetil-anilina $C_6H_5N(CH_3)_2$ si prepara riscaldando una miscela di anilina, di acido solforico e di alcol metilico in un'autoclave di ghisa resistente alla pressione di almeno 60 atmosfere; l'alcol metilico deve essere privo di acetone e di alcol etilico, i quali anche in minima quantità provocano un aumento della pressione rendendo la preparazione più pericolosa. Si introducono nella autoclave 93 g di anilina, 105 g di alcol metilico e 9,4 g di acido solforico a 66°Bè e dopo averla chiusa si riscalda in bagno di olio minerale per 6-8 ore a 210°-215°; la pressione sale normalmente a 35-40 atmosfere. Dopo raffreddamento si travasa il contenuto in un pallone, lo si alcalinizza con circa 25 g di soda caustica al 30% e si isola la dimetil-anilina formatasi per distillazione in corrente di vapore. Il distillato si satura di sale da cucina per meglio separare la base organica che per riposo forma uno strato galleggiante quasi incolore; lo si toglie con una boccia separatrice, lo si asciuga su qualche pezzo di potassa caustica¹ e poi si rettifica raccogliendo la frazione che passa fra 190° e 200°. Il prodotto puro bolle a 193°.

292. Para-nitroso-dimetil-anilina

Prende origine trattando la dimetil-anilina con acido nitroso:



Si sciolgono 10 g di dimetil-anilina in 50 cm³ di acido cloridrico al 20% e nella soluzione raffreddata con ghiaccio si introduce goccia a goccia agitando una soluzione, pure fredda, di 7 g di nitrito sodico in 20 cm³ di acqua; si depone il cloridrato della p-nitrosodimetil-anilina allo stato di cristalli aghiformi di color aranciato. Si lascia in riposo per circa mezz'ora, poi si raccoglie il prodotto su un filtro, lo si lava con un po' di acido cloridrico diluito, lo si spappola in 50 cm³ di acqua, si alcalinizza con soda caustica diluita e fredda ed infine si estrae la base libera mediante etere. Per evaporazione del solvente si ottiene la p-nitrosodimetil-anilina in pagliette di color verde, che si colorano con il tempo in bruno alterandosi.

Il cloridrato, a differenza della base libera, si conserva bene allo stato secco.

293. Para-ammido-dimetil-anilina

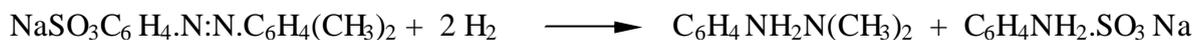
I. La p-ammidodimetil-anilina $C_6H_4NH_2.N(CH_3)_2$ si ottiene per riduzione della p-nitrosodimetil-anilina mediante cloruro stannoso:

¹Idrossido di potassio



Si aggiungono a piccole porzioni 10 g di cloridrato della p-nitrosodimetilanilina ad una soluzione calda di 25 g di cloruro stannoso cristallizzato in 30 cm³ di acido cloridrico concentrato avendo cura di mantenere la temperatura non oltre 90° e di aggiungere una nuova quantità della nitrosoammina solo quando la precedente si è tutta disciolta. A reazione terminata il liquido deve avere una colorazione bruno chiara; se essa è cupa si aggiunge ancora un po' di cloruro stannoso. Aggiungendo circa 30 cm³ di acido cloridrico concentrato si depositano dei cristalli incolori formati dal sale doppio del cloridrato della p-ammidodimetilanilina, che si raccolgono, si lavano con un po' di acido cloridrico e si decompongono con un eccesso di soda caustica al 20% introdotta sino a che il precipitato di idrossido stannoso che si produce in un primo tempo sia passato in soluzione. La base libera si estrae con etere; dopo distillazione del solvente si rettifica (preferibilmente nel vuoto). La p-ammidodimetilanilina bolle a 262° e fonde a 41°; si altera facilmente e si preferisce conservarla allo stato di sale doppio di stagno.

II. Viene ottenuta anche dall'arancio di metile per rottura del legame del gruppo azoico:



Si sciolgono ad es. 10 g del colorante (vedi n. 331) in poca acqua ed alla soluzione si aggiungono circa 40 g di cloruro stannoso cristallizzato in 100 cm³ di acido cloridrico concentrato sino a decolorazione. Raffreddando con ghiaccio si separa allo stato solido l'acido solfanilico. Dopo filtrazione si alcalinizza il liquido e si estrae la p-ammidodimetilanilina con etere. La riduzione dell'arancio di metile può farsi anche con idrosolfito di sodio.

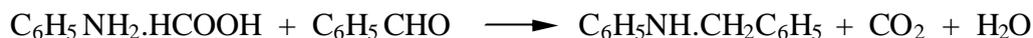
294. Monoetil-anilina

La monoetilanilina C₆H₅NHC₂H₅ si prepara riscaldando in un pallone unito ad un refrigerante ascendente 25 g di anilina e 35 g di bromuro di etile, mantenendo la miscela a dolce ebollizione per 1-2 ore sino a che essa solidifica per raffreddamento. Togliendo il refrigerante si aggiungono 50 cm³ di acqua, si fa bollire per alcuni minuti, si alcalinizza con soda caustica e dopo raffreddamento si estrae con etere; distillando il solvente rimane come residuo un olio formato da anilina inalterata, da monoetilanilina e da piccole quantità di dietilanilina. Lo si scioglie in circa 50 cm³ di acido cloridrico concentrato e 250 cm³ di acqua agitando e riscaldando leggermente; alla soluzione raffreddata con ghiaccio si aggiungono 20 g di nitrito sodico sciolti in poca acqua, per cui l'anilina e la dietilanilina passano rispettivamente allo stato di cloruro di diazobenzene e di cloridrato della p-nitrosodietilanilina, entrambi solubili, mentre la monoetilanilina si trasforma in etilfenilnitrosammina, la quale si separa come olio di color giallo bruno. Data la sua alterabilità lo si estrae subito con etere; dopo evaporazione del solvente si riduce la nitrosoammina con cloruro stannoso procedendo come è stato descritto per la p-ammidodimetilanilina (vedi n. 293-I); la base libera è poi estratta con etere oppure isolata per distillazione in corrente di vapore e rettificata. Bolle a 206°.

295. Benzil-anilina

Questo composto si ottiene riscaldando per circa 3 ore a dolce ebollizione una miscela di 10 g di aldeide benzoica, 10 g di anilina e 20 g di acido formico della densità 1,4. Quando l'aldeide benzoica ha reagito (il suo odore caratteristico è solo più debolmente percepibile) si sottopone il prodotto alla distillazione in corrente di vapore per isolare l'aldeide inalterata. Il residuo alcalinizzato con soda caustica si estrae con etere; dopo eliminazione del solvente si rettifica nel

vuoto sotto 12 mm; passa dapprima l'anilina inalterata, poi distilla la benzilanilina formatasi secondo l'equazione rappresentativa:



La quale passa tra 180° e 200°. Per raffreddamento solidifica in cristalli fondenti a 32°.

296. Benzal-anilina

La benzalanilina o benzilidenanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ si prepara mescolando 45 g di anilina con 58 g di aldeide benzoica distillata di recente. La reazione si inizia subito con sviluppo di calore e si deve mantenere la temperatura di 60° sino a che la massa liquida si è separata in due strati distinti; si decanta lo strato oleoso della benzalanilina raccogliendolo in un recipiente ove solidifica. Viene purificata per cristallizzazione dal solfuro di carbonio o dall'alcol diluito; fonde a 48°.

297. Benzanilide

La benzanilide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$ viene preparata partendo dalla benzofenon-ossima (vedi n. 395). Si sciolgono 30 g di questo composto in 400 cm³ di etere anidro e si aggiungono a piccole porzioni 40 g di pentacloruro di fosforo; dopo una buona agitazione si distilla l'etere su bagno maria e si tritura il residuo oleoso con ghiaccio pesto. Quando l'olio si è solidificato lo si raccoglie, lo si lava con acqua e successivamente lo si fa cristallizzare dall'alcol bollente; si hanno cristalli lamellari fondenti a 162°.

298. Toluidina

La riduzione del mononitrotoluene (vedi n. 266) nelle corrispondenti toluidine $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ si compie procedendo come è stato descritto per l'anilina (vedi n. 272). Se la riduzione è fatta sull'ortonitrotoluene tecnico che contiene notevoli quantità del para derivato, si ottiene una miscela di orto e para-toluidina. Quando quest'ultima si trova in notevole quantità si può separare dall'isomero orto tritutando il liquido oleoso con ghiaccio pesto e poi filtrando a freddo; l'orto-toluidina che solidifica difficilmente a bassa temperatura passa attraverso al filtro assieme all'acqua, mentre la para-toluidina rimane allo stato solido. La si fa cristallizzare dall'alcol acquoso; forma lamelle bianche fondenti a 44°.

299. 4-nitro-orto-toluidina

La 4-nitro-orto-toluidina $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ è il prodotto principale della nitratura della orto-toluidina. Per prepararla si introducono in un bicchiere di porcellana 300 g di acido solforico concentrato e poi poco a poco agitando 20 g di orto-toluidina; nella soluzione solforica del solfato della base, raffreddata a -5° mediante una miscela di ghiaccio pesto e sale, si lascia cadere goccia a goccia, agitando preferibilmente con un agitatore meccanico, una miscela solfonitrica, anch'essa raffreddata, costituita da 20 g di acido nitrico d. 1,4 e 70 g di acido solforico concentrato. Si abbia l'avvertenza di mantenere la temperatura costantemente sotto 0°. Quando tutta la miscela solfonitrica è stata versata si toglie il bicchiere dal ghiaccio e si continua ad agitare per 1,5-2 ore alla temperatura ordinaria, poi si versa tutto in piccolo getto su 500 g di ghiaccio pestato. Si ottiene una soluzione quasi limpida che poi si rapprende in una poltiglia cristallina gialla di solfato di 4-nitro-orto-toluidina. Viene raccolta per filtrazione alla pompa, lavata con un po' di acqua ghiacciata, sospesa in poca acqua fredda e addizionata di un po' di ghiaccio e poi di ammoniaca sino a che la massa assume una colorazione aranciata; se la temperatura tende a sorpassare i 10° si aggiunge ancora del ghiaccio. La base messa in libertà è filtrata, lavata con acqua e fatta cristallizzare

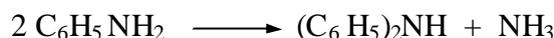
dall'alcol bollente; si ottengono cristalli prismatici di color giallo aranciato, che fondono a 108°-109°.

300. Acido orto-toluidin-solfonico

È veramente l'acido 2-toluidin-5-solfonico $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ e lo si ottiene riscaldando il solfato di orto-toluidina; l'operazione si conduce come è stato descritto per l'acido solfanilico (vedi n. 279), ma riscaldando soltanto a 180°-190°.

301. Difenilammina

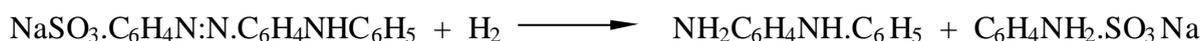
La difenilammina $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ si ottiene con il procedimento Contardi riscaldando in un recipiente di ferro unito ad un refrigerante a ricadere 90 g di anilina con 22,5 g di cloruro di zinco fuso e 10 g di cloruro ammonico, elevando progressivamente la temperatura sino a raggiungere i 230°. In queste condizioni prende origine la difenilammina secondo l'equazione schematica:



ma una parte dell'anilina passa allo stato di cloruro doppio di fenilammonio e zinco $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2$. Poiché questo sale non è volatile, si può isolare la difenilammina per distillazione nel vuoto. La si può anche recuperare trattando il prodotto della reazione con un eccesso di acido cloridrico diluito; il sale doppio passa in soluzione, mentre la difenilammina rimane indisciolta (il suo cloridrato è decomposto dall'acqua con liberazione della base). La si purifica per cristallizzazione dall'alcol metilico od etilico; il prodotto puro si presenta in lamelle incolore, che fondono a 54° e bollono a 310°.

302. Para-ammino-difenil-ammina

La p-ammino-difenilammina $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, che si può considerare come la fenil-p-fenilendiammina, viene ottenuta riducendo con solfuro di sodio, in presenza di zolfo cristallizzato, l'arancio IV (tropeolina 00) proveniente dalla copulazione della difenilammina con il diazo dell'acido solfanilico:



Si sciolgono ad es. 8 g del colorante in 60 cm³ di acqua bollente, si aggiungono 7 g di solfuro di sodio sciolti in circa 10 cm³ di acqua e 0,5 g di zolfo cristallizzato, poi si riscalda sino a decolorazione. La p-ammino-difenilammina insolubile si raccoglie, si lava con acqua e si fa asciugare. Fonde a 75°.

303. Meta-fenilen-diammina

Questa base, a cui corrisponde la formula: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 1,3 si ottiene per riduzione del m-dinitrobenzene (vedi n. 261). In un pallone da un L si introducono 250 cm³ di acqua, 60 g di limatura di ferro fina e da 5 a 6 cm³ di acido cloridrico concentrato; si riscalda alla ebollizione e quando l'attacco del ferro si è iniziato, sempre mantenendo una viva ebollizione, si aggiunge a piccole frazioni di circa 0,5 g il m-dinitrobenzene; si evita la formazione di schiuma eccessiva distanziando convenientemente le aggiunte del nitroderivato. Si constata la fine della reazione versando una goccia del liquido su un foglio di carta da filtro; si deve avere una macchia debolmente giallognola od incolore, ma non bruna. A questo punto si alcalinizza con carbonato sodico, si fa bollire, si aggiungono alcuni cm³ di solfuro di sodio per completare la separazione del ferro e si filtra. Il filtrato si evapora a bagno maria sino a residuo solido, che si riprende con poca

acqua bollente; la soluzione resa limpida per filtrazione è raccolta in una capsula, la quale si circonda di ghiaccio pesto e si lascia cristallizzare. Conviene aggiungervi qualche cristallino di m-fenilendiammina che funziona da “germe“. Il prodotto puro fonde a 63° e bolle a 282°-284°.

304. Para-fenilen-diammina

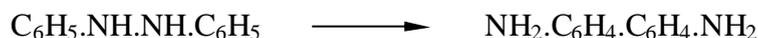
La para-fenilendiammina $C_6H_4(NH_2)_2$ 1,4 si ottiene per riduzione della p-nitroanilina:



In un pallone da 1 L si introducono 50 g di fina limatura di ferro, 100 cm³ di acqua e 5 cm³ di acido cloridrico concentrato, si riscalda alla ebollizione e si aggiungono a piccole porzioni molto distanziate 50 g di p-nitroanilina macinata, evitando una produzione eccessiva di schiuma; nel caso che essa tenda a traboccare dal pallone si modera il riscaldamento e si aggiunge un po' di acqua fredda. È però necessario mantenere il liquido in ebollizione. La reazione è terminata quando il liquido non è più giallo; eventualmente si aggiungono ancora alcuni cm³ di acido cloridrico continuando a far bollire. Si alcalinizza poi debolmente con carbonato sodico solido, introdotto poco per volta, si fa bollire ancora 10-15 minuti, poi si aggiungono 1-2 cm³ di soluzione di solfuro di sodio per completare la precipitazione del ferro, si lascia raffreddare, si filtra, si lava il residuo con poca acqua calda aggiungendo l'acqua di lavaggio al filtrato. Questo si concentra a bagno maria sino a che la base cristallizza per raffreddamento. Cristallizza in lamelle biidratate fusibili a 80°; il prodotto anidro fonde a 140°.

305. Benzidina

La benzidina o p,p'-diammino-difenile $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ viene ottenuta dall'idrazobenzene per trasposizione intramolecolare :



Contemporaneamente prende origine una piccola quantità di o-diamminofenile o difenilina. L'idrazobenzene appena preparato ed ancora umido (vedi n. 330) viene spappolato in acido cloridrico al 30% e agitato per qualche tempo mantenendo la temperatura verso i 20°. Si riscalda poi a 80° aggiungendo se occorre un po' di acqua e di acido cloridrico per sciogliere i cloridrati di benzidina e di difenilina che possono essersi separati. Il liquido brunastro si raffredda con ghiaccio e si addiziona di un leggero eccesso di solfato sodico, il quale provoca la separazione del solfato di benzidina allo stato di poltiglia bianca cristallina; il solfato di difenilina rimane in soluzione. Si raccoglie il precipitato alla pompa, lo si lava con poca acqua ghiacciata, poi lo si sospende in una soluzione diluita di soda che si riscalda leggermente; la base messa in libertà si estrae con etere. Dopo evaporazione del solvente si fa cristallizzare la benzidina sciogliendola in acqua bollente; per raffreddamento si ottengono dei cristalli lamellari bianchi a 127°.

306. Acido benzidin-disolfonico

L'acido 4,4'-diammino-difenil-3,3'-disolfonico $HSO_3.NH_2C_6H_4.C_6H_4NH_2.HSO_3$ si ottiene allo stato di sale riscaldando per 30-40 ore a 210° il solfato di benzidina con 2 p. di acido solforico concentrato; quando la solfonazione è terminata si versa il prodotto della reazione in acqua, si neutralizza con carbonato di bario, si filtra per separare il solfato di bario e si trasforma il benzidindisolfonato baritico rimasto in soluzione nel sale di sodio decomponendolo con carbonato sodico. Dopo nuova filtrazione si evapora sino a cristallizzazione.

307. Nitrobenzidina

La 6-nitrobenzidina $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ si prepara nel modo seguente: 28 g di solfato di benzidina si introducono agitando in 300 g di acido solforico concentrato, riscaldando a $50^\circ\text{-}60^\circ$ per facilitare la soluzione; al liquido limpido raffreddato a $15^\circ\text{-}20^\circ$ (è necessario che temperatura non scenda sotto i 10°) si introducono poco a poco 10 g di nitrato di potassio. Si lascia poi in riposo per qualche ora, indi si versa in 500 cm^3 di acqua. Si separa il solfato di nitrobenzidina, che si raccoglie, si lava, si scioglie in acqua bollente alla quale è stato aggiunto un po' di nero animale; dopo filtrazione si fa cristallizzare.

308. Tetrametilbenzidina

Il p,p'-tetrametil-diammino-difenile o tetrametil-benzidina dalla formula:



si ottiene riscaldando la dimetilanilina con acido solforico in presenza di un po' di essenza di trementina, la quale catalizza la condensazione:



Si riscalda a $190^\circ\text{-}200^\circ$ sotto agitazione una miscela formata da 130° di acido solforico concentrato, 30 g di dimetilanilina e 1 g di essenza di trementina, evitando che si produca una schiuma eccessivamente copiosa. Quando un po' della massa reagente alcalinizza con soda caustica non lascia più percepire l'odore caratteristico della dimetilanilina, si versa il tutto su ghiaccio pesto e si neutralizza poco a poco con ammoniaca mantenendo la temperatura sotto i $15^\circ\text{-}20^\circ$. Si separa una sostanza gommosa bruna che si raccoglie, si lava con acqua bollente; per raffreddamento la tetrametilbenzidina si depone in cristalli leggermente colorati. La cristallizzazione è favorita dalla addizione di un po' di etere. Si purifica il prodotto ricristallizzandolo dall'alcol amilico; fonde a 197° .

309. Difenilbenzidina

Ad una miscela di 100 cm^3 di acido solforico concentrato, di 200 cm^3 di acido acetico glaciale e 1200 cm^3 di acqua si aggiunge lentamente agitando una soluzione di 5 g di difenilammina in 50 cm^3 di acido acetico; nel caso di una parziale separazione della base, si riscalda senza oltrepassare i 50° onde riportarla in soluzione. Si raffredda poi a $15^\circ\text{-}20^\circ$ e si aggiungono poco a poco 2,2 g di bicromato potassico sciolti in 50 cm^3 di acqua. In queste condizioni la difenilammina si trasforma nella tetrafenilidrazina $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ che sotto l'influenza degli acidi subisce la trasformazione benzidinica dando origine alla difenilbenzidina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$.

Onde evitare la sua ulteriore ossidazione in difeno-chinon-dianile dopo 4 minuti dall'introduzione della soluzione del bicromato alcalino si riduce quello ancora inalterato mediante l'addizione di un g circa di bisolfito sodico. Si raccoglie il precipitato gelatinoso e lo si introduce in una soluzione concentrata e fredda di bisolfito di sodio. Si filtra, si lava il prodotto solido con acqua e dopo essiccamento lo si scioglie nello xilene bollente; per raffreddamento precipita la difenilbenzidina.

310. Orto-tolidina

La o-tolidina $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ si prepara, procedendo come per la benzidina, per trasposizione intramolecolare dell'idrazotoluene, ottenuto dall'o-nitrotoluene applicando il metodo descritto per l'idrazobenzene.

311. Dianisidina

La dianisidina $\text{NH}_2.\text{OCH}_3.\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_6\text{H}_3.\text{OCH}_3.\text{NH}_2$ si ottiene dall'idrazoanisolo proveniente dalla riduzione del o-nitroanisolo (vedi n. 348) effettuata mediante soda caustica e polvere di zinco; la trasposizione benzidinica dell'idrazoanisolo viene provocata da acido cloridrico fatto agire a temperatura non oltrepassante i 10° . Il cloridrato di dianisidina si trasforma in solfato per trattamento con un leggero eccesso di solfato sodico in soluzione concentrata; dal precipitato si libera poi la base mediante ammoniaca. Il procedimento corrisponde quindi a quello descritto per la benzidina.

312. Acetilentrifeniltriamina

Questa ammina dalla formula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}:\text{CH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ si prepara riscaldando 75 g di tetracloroetano con 135 g di anilina e 75 cm^3 di soda caustica al 26,5% diluita con 75 cm^3 di acqua in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, portante un agitatore e immerso in bagno di olio:



Dopo 24 ore di ebollizione si sottopone il prodotto, in cui si osservano dei cristalli della triamina, alla distillazione in corrente di vapore per allontanare l'anilina ed il tetracloruro inalterati; il residuo di color rosso è filtrato, lavato con acqua e fatto cristallizzare dall'alcol bollente.

313. Fenil-idrazina

I. La fenil-idrazina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{NH}_2$ si prepara riducendo il cloruro di fenildiazonio con solfito sodico. Si sciolgono ad es. 50 g di anilina distillata di recente in 100 cm^3 di acido cloridrico concentrato, aggiungendo 200 cm^3 di acqua; si raffredda con ghiaccio e si diazota introducendo circa 36 g di nitrito sodico sciolti in 75 cm^3 di acqua. La soluzione limpida del cloruro di fenildiazonio si versa in una soluzione fredda e quasi satura di solfito di sodio contenente circa 625 g del sale cristallizzato. Un campione del liquido riscaldato alla ebollizione deve rimanere limpido se la quantità del solfito alcalino è sufficiente. La miscela prende dapprima una colorazione gialla che passa poi all'aranciato e si separa il benzendiazosolfonato di sodio:



Si travasa tutta la massa in una capsula, si porta alla ebollizione e quando il precipitato è totalmente disciolto si aggiungono 50 g di polvere di zinco ed un po' di acido acetico glaciale, continuando a riscaldare sino a decolorazione. A questo punto si filtra il liquido caldo e si addiziona il filtrato di $1/3$ del suo volume di acido cloridrico concentrato per cui il fenilidrazinsolfonato di sodio formatosi per riduzione:



Si trasforma nel cloridrato di fenilidrazina:



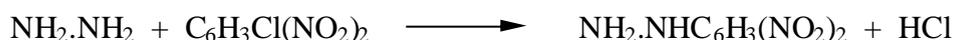
Dopo raffreddamento si raccoglie il precipitato sopra una tela, lo si sprema per allontanare l'acqua madre, poi lo si spappola in un leggero eccesso di soda caustica al 20% e si estrae la fenilidrazina

mediante etere. Si ripete l'estrazione più volte avendo cura di non sbattere troppo forte, altrimenti possono formarsi delle emulsioni di lenta separazione. L'estratto eterico è filtrato, essiccato su carbonato potassico anidro e distillato su bagno maria per recuperare il solvente; la fenilidrazina greggia si rettifica nel vuoto raccogliendo la frazione passante fra 120° e 125° sotto 15 mm. Se questa è lasciata per qualche tempo nel ghiaccio e poi si fa colare la parte liquida si ottiene un prodotto puro.

II. La riduzione del cloruro di fenildiazonio può farsi anche con cloruro stannoso. Preparata nel modo sopra descritto la soluzione di cloruro di diazobenzene la si versa lentamente e sotto forte agitazione in una soluzione ottenuta sciogliendo 250 g di cloruro stannoso cristallizzato in 500 cm³ di acido cloridrico concentrato; questa soluzione deve essere anch'essa raffreddata a 0°. Si separa ben presto il sale doppio di cloridrato di fenilidrazina e di cloruro stannoso. Dopo 1-2 ore di riposo lo si raccoglie, lo si lava con un po' di acido cloridrico diluito e poi si decompone con un eccesso di soda caustica al 20%. La fenilidrazina messa in libertà si estrae e si purifica nel modo sopra indicato.

314. Dinitro-fenilidrazina

La dinitro-fenilidrazina NH₂.NHC₆H₃(NO₂)₂ si ottiene nel modo che segue: si sciolgono 14 g di solfato di idrazina in 50 cm³ di acqua calda, si aggiungono 35 g di acetato potassico e poi, dopo ebollizione per 5 minuti e successivo raffreddamento 30 cm³ di alcol; si raccoglie il solfato di potassio che si è separato e si introduce la soluzione dell'acetato di idrazina così preparata in una soluzione di 20 g di dinitroclorobenzene in 100 cm³ di alcol, posta in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere. Si fa bollire per circa un'ora poi dopo raffreddamento si raccoglie la dinitrofenilidrazina che si è formata:



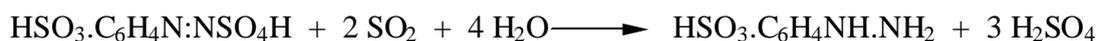
La si lava prima con 25 cm³ di alcol caldo, poi con un po' di acqua calda e dopo asciugamento all'aria si fa cristallizzare dall'acetato di etile. Fonde a 192°.

315. Acido fenil-idrazin-p-solfonico

L'acido fenil-idrazin-p-solfonico NH₂.NHC₆H₄.SO₃H viene ottenuto facendo reagire il bisolfito di sodio sopra l'acido solfanilico di-azotato. Si sciolgono ad es. 50 g di acido solfanilico in una soluzione calda di 12 g di soda caustica in 200 cm³ di acqua; il liquido raffreddato è versato su 500 g di ghiaccio ed addizionato di 30 g di acido solforico concentrato. Quando la temperatura è scesa sotto i 10° si aggiunge poco a poco una soluzione di 25 g di nitrito sodico in 100 cm³ di acqua. Ben presto si depono l'acido diazosolfanilico allo stato di cristalli incolori:



Che si raccoglie, si lava con un po' di acqua e si spappola tosto (il prodotto essiccato esplose facilmente) in 150 cm³ di una soluzione di bisolfito sodico al 17% (22°Bè) raffreddata al di sotto di 5° mediante ghiaccio. L'acido diazo-solfanilico viene così trasformato in acido solfofenil-azo-solfonico HSO₃.C₆H₄N:NSO₃H. Dopo riposo per circa un'ora si aggiungono circa 200 cm³ di acido cloridrico concentrato in modo da avere una reazione fortemente acida alla cartina rosso Congo e si fa bollire per un'ora sino a decolorazione; lasciando raffreddare l'acido fenilidrazin-p-solfonico che si è formato per azione dell'anidride solforosa messa in libertà dal bisolfito sodico:



Si separa allo stato di cristalli semiidratati che si purificano facendoli ricristallizzare dall'acqua bollente.

316. Fenil-idrossilammina

La beta-fenilidrossilammina $C_6H_5NH.OH$ si ottiene per riduzione del nitrobenzene:



Si mescolano ad es. 5 g di cloruro ammonico in 200 cm³ di acqua e mediante un agitatore meccanico si emulsionano 10 g di nitrobenzene; si aggiungono in seguito, in circa un'ora, 15 g di polvere di zinco raffreddando in modo che la temperatura si mantenga costantemente fra 15° e 16°. Quando l'odore del nitrobenzene è scomparso, si filtra rapidamente e si addiziona il filtrato di sale da cucina macinato sino a saturazione (circa 90 g); la fenilidrossilammina si separa in piccoli aghi incolori. Dopo riposo per circa un'ora in ghiaccio si raccoglie su un filtro la poltiglia cristallina, la si lava con un po' di acqua ghiacciata e dopo essiccamento su carta da filtro si purifica la fenilidrossilammina per ricristallizzazione dal benzene bollente.

317. Difenil-carbazide

Per preparare la difenil-carbazide $(C_6H_5NH.NH)_2CO$ si pongono in un pallone unito ad un refrigerante verticale ed immerso in un bagno di olio 40 g di fenilidrazina distillata di fresco e 14 g di urea anidra (essiccata per 3 ore a 100°); si riscalda a 155°, mantenendo questa temperatura per una buona ora. Quando cessa lo sviluppo di ammoniaca:



si lascia raffreddare alquanto, si aggiungono al liquido oleoso giallo 250 cm³ di alcol e si riscalda sino a miscela omogenea. Dopo filtrazione si lascia la soluzione in una miscela di ghiaccio e sale; la difenilcarbazide si depone in cristalli incolori, i quali si raccolgono, si lavano con un po' di etere e si fanno essiccare all'aria.

318. Difenil-carbazone

Il difenil-carbazone $C_6H_5NH.NHCON:NC_6H_5$ si ottiene sciogliendo in un grosso bicchiere da 3 L 24 g di difenilcarbazide in 200 cm³ di alcol caldo e aggiungendo in una volta sola 20 g di potassa caustica polverizzata, agitando energicamente. Si aggiungono con precauzione 20 cm³ di acqua ossigenata al 30% e poco dopo si acidifica con 250 cm³ di acido solforico al 10%; si diluisce la soluzione, il cui colore rosso è passato all'arancio, con 1 L e mezzo di acqua per sciogliere il solfato di potassio, poi si filtra il difenil-carbazone, lo si lava e lo si fa cristallizzare dall'alcol bollente.

Si può ottenere questo prodotto senza isolare la carbazide se il liquido oleoso giallo ottenuto per condensazione della fenilidrazina con l'urea (vedi preparazione precedente) si mescola con 320 cm³ di alcol e poi con 35 g di potassa caustica polverizzata e 30 cm³ di acqua ossigenata al 30% procedendo poi come è detto sopra.

319. Cupferron

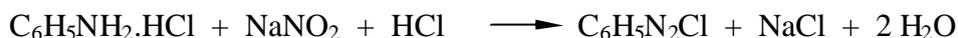
Si indica con questo nome il sale ammonico della nitrofenilidrossilammina $C_6H_5(NO)ONH_4$, che si ottiene per nitrosazione della fenilidrossilammina mediante nitrito di etile:



Si sciolgono ad es. 50 g di fenilidrossilammina in 400 cm³ di etere anidro, si raffredda a 0° e si satura con ammoniaca gassosa secca; si aggiungono successivamente 40 g circa di nitrito di etile sempre mantenendo bassa la temperatura. Il cupferron si depone in cristalli bianchi, che dopo circa un'ora di riposo sono raccolti, lavati con un po' di etere ed essiccati in un essiccatore a cloruro di calcio, nel quale si sono pure introdotti alcuni pezzi di carbonato ammonico. Va conservato in recipienti di vetro giallo contenenti alcuni pezzi di carbonato ammonico ravvolti in carta da filtro.

320. Cloruro di diazo-benzene

I. Il cloruro di diazo-benzene, chiamato anche cloruro di fenildiazonio, si ottiene allo stato di soluzione acquosa diazotando a freddo il cloridrato di anilina:



Ad es. 93 g (una molecola) di anilina si agitano in una capsula con circa 200 cm³ di acqua calda; si aggiungono in getto sottile ed agitando 250 cm³ di acido cloridrico concentrato e dopo raffreddamento si versa la soluzione limpida in un grosso bicchiere che si circonda di ghiaccio (qualche pezzo può venir introdotto nella soluzione) e si raffredda sotto i 5°, la temperatura che deve essere mantenuta durante l'intera diazotazione. Si introducono poi rapidamente 72 g di nitrito sodico (calcolato al 100%) sciolti in circa 200 cm³ di acqua, controllando la diazotazione con una cartina alla salda d'amido iodurata ed una al rosso Congo; la prima deve indicare con l'apparire di una macchia azzurra nera la presenza di un eccesso di acido nitroso, l'altra con il volgere il suo colore rosso al blu l'esistenza di acido cloridrico in eccesso. La diazotazione è terminata dopo pochi minuti; la soluzione del cloruro di diazobenzene deve essere adoperata immediatamente non essendo stabile.

II. Il cloruro di fenildiazonio può essere ottenuto allo stato solido, sospendendo omogeneamente per agitazione 10 g di cloridrato di anilina secco in 30 g di acido acetico glaciale raffreddato con ghiaccio ed aggiungendo 7 g di nitrito di etile in piccole porzioni evitando che la temperatura salga sopra i 10°. Il sale di anilina passa rapidamente in soluzione:



La reazione è terminata quando un po' del liquido addizionato di acetato di sodio non si colora più in giallo. Aggiungendo dell'etere il cloruro di diazobenzene si depone in cristalli.

321. Acido diazobenzenzolfonico

Vedi la preparazione n. 315.

322. Nitrato di diazobenzene

I. Lo si ottiene allo stato di soluzione diazotando nel modo indicato per il cloruro di diazobenzene una soluzione acquosa di nitrato di anilina.

II. Il prodotto solido, che allo stato secco è di manipolazione pericolosa perché esplosivo con violenza all'urto e ad un moderato riscaldamento, si può ottenere introducendo un po' di nitrato di anilina solido e ridotto in polvere fina in un palloncino immerso nel ghiaccio e ricoprendolo con una piccola quantità di acqua; mediante un tubo adduttore che giunge sino al fondo del palloncino si fa arrivare una corrente di vapori nitrosi ottenuta riscaldando ad es. acido nitrico con anidride arseniosa. Il nitrato di anilina entra poco a poco in reazione e se l'acqua non è in quantità sufficiente

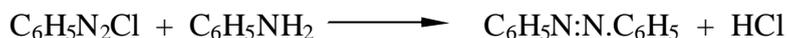
comincia a deporsi del nitrato di diazobenzene in cristalli aghiformi. Quando la reazione è terminata si versa il contenuto del palloncino in circa 3 vol. di alcol assoluto e poi si aggiunge un egual volume di etere; dalla soluzione alcolica l'etere fa separare il sale di diazonio allo stato cristallizzato.

323. Perbromuro di diazobenzene

Questo composto che corrisponde alla formula $C_6H_5N_2Br_3$ ed è un reattivo bromurante assai attivo, si prepara procedendo come segue: si diazotano 10 g di anilina sciolti in 30 g di acido cloridrico concentrato e addizionati di 60 g di ghiaccio pesto con 10 g di nitrito sodico sciolti in poca acqua; sempre raffreddando si aggiungono 30 g di bromo sciolti in 36 cm^3 di acqua contenente 17 g di ioduro potassico. Si separa il perbromuro di fenildiazonio, il quale è raccolto, lavato con acqua, poi con alcol ed infine con etere.

324. Diazoamminobenzene

Viene ottenuto con rendimento quasi teorico per azione del cloruro di diazobenzene sopra l'anilina in soluzione neutra od acetica:



Si prepara una soluzione di cloruro di diazobenzene (vedi n. 320) partendo da 10 g di anilina e vi si aggiunge una soluzione raffreddata con ghiaccio di 14 g di cloridrato di anilina; nella miscela si introduce una soluzione satura di 50 g di acetato potassico anch'essa raffreddata. Dopo una buona agitazione si lascia in riposo per circa mezz'ora, poi si raccoglie su un filtro il diazoamminobenzene depositatosi, lo si lava con acqua, poi dopo asciugamento si fa cristallizzare dal benzene bollente. Forma dei cristalli prismatici di color giallo oro fondenti a 98° .

325. Amminoazobenzene

I. Costituisce il colorante chiamato "giallo di anilina" ed è propriamente il p-ammino-azo-benzene $C_6H_5N:NC_6H_4NH_2$; proviene dal diazoamminobenzene per trasposizione intramolecolare determinata dalla presenza di cloridrato di anilina:



Ad una miscela di 10 g di diazoamminobenzene polverizzato e di 5 g di cloridrato di anilina anch'esso ridotto in polvere fina si aggiungono 25 g di anilina distillata di recente; si riscalda su bagno maria a 45° per circa mezz'ora agitando sovente. Si aggiunge allora dell'acqua e poi dell'acido acetico diluito sino a che l'anilina è tutta disciolta, si raccoglie il precipitato e dopo lavaggio in acqua lo si riscalda con acido cloridrico diluito sino a che è tutto disciolto. Dopo filtrazione si lascia cristallizzare. Il cloridrato di amminoazobenzene separatosi è raccolto, lavato con un po' di acido cloridrico diluito, poi è sciolto in alcol; aggiungendo alla soluzione alcolica dell'ammoniaca concentrata si mette in libertà la base, la quale precipita quando si aggiunge poco a poco dell'acqua. Per ricristallizzazione dall'alcol si ha l'amminoazobenzene in cristalli aghiformi gialli, fondenti a 126° .

II. Può essere ottenuto partendo direttamente dall'anilina senza isolare il diazoamminobenzene procedendo come segue:

in un grande bicchiere di vetro si mescolano, agitando energicamente, 25 g di anilina e 12 cm^3 di acido cloridrico, poi quando la temperatura è scesa a 25° - 30° si aggiungono poco a poco, sempre agitando, 5 g di nitrito sodico sciolti in poca acqua. Dopo circa due ore si riscalda elevando molto

lentamente la temperatura sino a 45° che si mantiene per circa 3 ore; in seguito si introducono 50 g di ghiaccio pesto e tanto acido cloridrico concentrato sino ad avere reazione nettamente acida alla cartina di rosso Congo (viraggio della colorazione al blu). In queste condizioni il cloridrato di anilina presente nella massa passa in soluzione, mentre il cloridrato dell'amminoazobenzene rimane indisciolto. Lo si raccoglie su un filtro, lo si lava con acido cloridrico diluito e dopo averlo portato in soluzione nell'alcol lo si decompone con ammoniaca per mettere in libertà la base, come è detto in I. Prende origine contemporaneamente un po' di o-amminoazobenzene.

326. Diazobenzenimide

La diazobenzenimide in cui i 3 atomi di azoto formano un sistema ciclico, si prepara trattando la fenilidrazina con acido nitroso in soluzione fortemente acida:



introducono ad es. 10 g di fenilidrazina in una miscela di 15 cm³ di acido cloridrico concentrato e 150 cm³ di acqua raffreddata con ghiaccio, vi si aggiungono circa 8 g di nitrito sodico in poca acqua avendo cura che sussista sempre un eccesso di acido nitroso (macchia blu nera sulla cartina alla salda d'amido bndurata). Il cloridrato di fenilidrazina si scioglie rapidamente trasformandosi in diazobenzenimide. Si allontana per decantazione la maggior parte dell'acqua, si estrae il liquido oleoso rimanente con etere e il residuo che rimane dopo la evaporazione del solvente si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. É necessario evitare il riscaldamento della diazobenzenimide, poiché essa esplose con violenza.

327. Azo-ossibenzene

L'azo-ossibenzene C₆H₅(N₂O)C₆H₅, che si può ottenere per azione di acqua ossigenata al 30% sull'azobenzene in soluzione acetica, viene preparato riducendo il nitrobenzene con metilato di sodio:



In un pallone da un L unito ad un refrigerante a ricadere si sciolgono in 100 cm³ di alcol metilico assoluto 10 g di sodio metallico ridotto in piccoli pezzi o tirato in fili; la soluzione, addizionata di 15 g di nitrobenzene si riscalda per 3 ore sopra un bagno maria bollente sino a che si è prodotta una buona separazione di formiato sodico. Sostituendo il refrigerante con uno discendente si distilla l'alcol metilico in eccesso, si aggiunge dell'acqua e dopo separazione del liquido acquoso, si sottopone il residuo alla distillazione in corrente di vapore per allontanare il nitrobenzene inalterato. L'olio residuale tenuto per qualche ora su ghiaccio si rapprende in una massa cristallina, che si scioglie in alcol metilico bollente; dalla soluzione si ottiene l'azo-ossibenzene in cristalli gialli fondenti a 36°.

328. Azo-benzene

I. L'azo-benzene C₆H₅N:NC₆H₅ si ottiene riscaldando l'azoossibenzene con limatura di ferro:



Si mescolano 10 g di azoossibenzene essiccato per riscaldamento in stufa a 100° con 30 g di limatura di ferro anch'essa preventivamente essiccata, si introduce la miscela in una storta e si riscalda elevando gradatamente la temperatura, raccogliendo il distillato in un bicchiere. Quando la

distillazione è terminata si tratta il distillato con acido cloridrico diluito per allontanare l'anilina che si è formata e poi si fa cristallizzare l'azobenzene dall'alcol bollente; si ottengono delle pagliette cristalline rosse fondenti a 68°.

II. Si può prepararlo per riduzione del nitrobenzene con limatura di ferro in presenza di una soluzione acquosa di soda caustica. L'apparecchio necessario è costituito da una piccola caldaia di ferro immersa in bagno di olio minerale e portante un refrigerante a ricadere ed un buon agitatore meccanico a palette. Si introducono 125 g di nitrobenzene e 30 g di soda caustica al 30% e si riscalda a 125° (temperatura dell'olio 140°); si aggiungono in seguito, un poco per volta entro 30-40 minuti, 500 g circa di limatura di ferro assai fina che è stata preventivamente riscaldata a 120° con 80 g di soda caustica al 60%. Dopo circa 3 ore di riscaldamento e di agitazione continua si lascia scendere la temperatura a 75°, si aggiungono 300 g di benzene, si agita ancora per 5 minuti e poi si decanta la soluzione benzenica dell'azobenzene. Il residuo di ferro si estrae ancora un paio di volte con benzene. Gli estratti benzenici sono riuniti in un pallone da distillare; si allontana il solvente per distillazione e si fa cristallizzare l'azobenzene che rimane come residuo sciogliendolo in alcol bollente.

329. Diamino-azo-benzene

Il 2,4 diamino-azobenzene $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$ allo stato di cloridrato costituisce la sostanza colorante denominata crisoidina; si ottiene copulando la m-fenilendiammina con l'anilina di azotata. Si prepara nel modo indicato al n. 320 una soluzione di cloruro di diazobenzene impiegando 20 g di anilina, 63 g di acido cloridrico concentrato, 1500 cm³ di acqua e circa 15 g di nitrito sodico sciolti in un L di acqua. La soluzione del sale di diazonio si introduce poi sotto forte agitazione in una soluzione di 25 g di m-fenilendiammina in 250 cm³ di acido cloridrico al 10%, poi dopo una quindicina di minuti si aggiunge una soluzione di acetato sodico sino a che una goccia del liquido deposta sopra una cartina al rosso Congo dà una macchia debolmente blu. Si riscalda alla ebollizione e quando il colorante già separatosi in parte è nuovamente passato in soluzione si aggiungono 250 cm³ di sale da cucina e si continua a riscaldare sino a che esso è disciolto ed il precipitato dapprima gelatinoso abbia preso un aspetto cristallino. Lo si raccoglie e lo si asciuga a bassa temperatura.

330. Idrazobenzene

I. L'idrazobenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHC}_6\text{H}_5$ si ottiene riducendo il nitrobenzene con soda caustica e polvere di zinco in presenza di alcol.



In un recipiente di vetro o di ferro unito ad un refrigerante a ricadere e portante un agitatore meccanico atto a mantenere il liquido reagente in rapido movimento, si introducono 50 g di nitrobenzene, 180 cm³ di soda caustica al 30% 20 cm³ di acqua e 50 cm³ di alcol e poi a piccole porzioni di 3-4 g, da 100 a 125 g di polvere di zinco. Ben presto il liquido entra in ebollizione e schiumeggia; si evita che la schiuma esca dal recipiente, raffreddando temporaneamente il pallone e sospendendo l'introduzione della polvere di zinco. La reazione è giunta al termine quando il liquido dopo aver preso una colorazione rossa è passato al giallo pallido. Si versa allora il prodotto in un L di acqua fredda e si filtra; il residuo è lavato con acqua e poi è riscaldato con circa 750 cm³ di alcol per sciogliere l'idrazobenzene. La soluzione, filtrata a caldo, è posta in un bicchiere che si circonda di una miscela di ghiaccio e sale; l'idrazobenzene si depone in cristalli quasi incolori. Le acqua madri sono nuovamente riscaldate con il residuo di polvere di zinco, per cui portano in soluzione una nuova quantità di idrazobenzene, il quale cristallizza per raffreddamento nel modo indicato. Purificati per cristallizzazione dalla ligroina fondono a 126°.

II. Si può procedere in modo analogo partendo dall'azobenzene, ma questo si trasforma in idrazobenzene con maggior resa se viene ridotto con solfidrato ammonico. Si sciolgono ad es. 10 g di azobenzene in 30 cm³ di alcol e dopo aver aggiunto 30 cm³ di ammoniaca d. 0,924 si fa passare nella miscela una rapida corrente di idrogeno solforato sino a decolorazione completa. Se il liquido reagente si riscalda sopra i 60° si raffredda il recipiente immergendolo per breve tempo in acqua. Si lascia poi in riposo in ambiente freddo; l'idrazobenzene separatosi si raccoglie, si lava con acqua e si purifica per cristallizzazione da ligroina.

331. Arancio di metile

L'arancio di metile od eliantina è il sale sodico dell'acido 4-dimetilamino-azo-benzen-4-solfonico e si ottiene copulando l'acido solfanilico di-azotato con dimetilanilina e poi salificando l'acido solforico con soda caustica; corrisponde alla formula $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. Per prepararlo si sciolgono 10 g di acido solfanilico in una soluzione calda di 2,4 g di soda caustica in 150 cm³ di acqua, si aggiungono circa 5 g di nitrito sodico sciolto in 20 cm³ di acqua e portando con ghiaccio la temperatura sotto i 5° si effettua la diazotazione aggiungendo acido cloridrico sino a reazione nettamente acida alla cartina al rosso Congo (macchia blu). Si aggiunge allora sotto agitazione una soluzione di 7 g di dimetilanilina in poco acido cloridrico e si alcalinizza in seguito con la quantità necessaria di soda caustica. Una parte del colorante si separa direttamente allo stato solido, si completa la sua deposizione introducendovi del sale da cucina allo stato solido e facendolo sciogliere a caldo. Dopo raffreddamento si raccoglie il colorante e lo si fa asciugare.

332. Arancio IV

L'arancio IV o tropeolina 00 proviene dalla copulazione dell'acido solfanilico di-azotato con la difenilammina ed ha quindi la formula $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$. Si prepara l'acido diazobenzensolfonico (vedere la preparazione n. 321) partendo da 50 g di acido solfanilico e lo si impasta con 250 cm³ di alcol e 30 g di difenilammina polverizzata allo stato impalpabile (I); raffreddando in modo che la temperatura non superi i 10°-20° si aggiungono 12 g di acido cloridrico concentrato. Dopo alcune ore di riposo a bassa temperatura si riscalda a 35°-40° e poi si diluisce con circa 1 L di acqua calda. Si raccoglie su un filtro l'acido solforico separatosi, lo si lava con acqua e lo si impasta con una soluzione di 23 g di soda Solvay in 200 cm³ di acqua, si riscalda per 10-15 minuti alla ebollizione, poi si lascia raffreddare. Il sale sodico poco solubile a freddo si depone; lo si raccoglie e lo si fa asciugare in stufa.

333. Arancio II

L'arancio II o tropeolina 000 ha la formula $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \cdot \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ed è il sale di sodio dell'acido solforico proveniente dalla copulazione dell'acido solfanilico di-azotato con il beta-naftolo. Preparato l'acido diazobenzensolfonico nel modo indicato per l'arancio di metile (vedi n. 331) si versa questo, in piccolo getto e sotto agitazione, in una soluzione di beta-naftolato sodico ottenuta sciogliendo a caldo 8,3 g di beta-naftolo in 2,6 g di idrossido di sodio sciolto in 50 cm³ di acqua e poi raffreddando con ghiaccio per portare la temperatura verso i 5°. La miscela delle due soluzioni deve avere reazione alcalina. Il colorante precipita immediatamente in gran parte; si aggiunge un po' di sale da cucina solido per facilitare la coagulazione di quello tenuto in soluzione, si agita e poi si lascia in riposo per circa un'ora. Dopo aver raccolto il colorante su tela, lo si comprime e lo si fa asciugare alla temperatura ordinaria.

334. Rosso Congo

I. Questo colorante si ottiene copulando la benzidina con l'acido naftionico. In piccolo lo si può preparare nel modo seguente: g 18,6 (1/10 di molecola) di benzidina pura si spappolano in 25 cm³ di acido cloridrico concentrato, si aggiungono 150-200 cm³ di acqua calda e successivamente si raffredda la soluzione del cloridrato di benzidina portandola sotto i 5° mediante introduzione della quantità necessaria di ghiaccio. Si aggiunge allora rapidamente una soluzione fredda di 14,4 g di nitrito sodico in 50 cm³ di acqua, per cui si forma la cosiddetta tetra-azo-benzidina $C_{12}H_{10}N_4$. La soluzione del sale di diazonio deve essere limpida e reagire debolmente alla cartina di salda di amido iodurata. La si introduce sotto agitazione in una soluzione di 55 g di naftionato sodico (vedi n. 430) in 250 cm³ di acqua addizionata di 80 g di acetato sodico cristallizzato ed anch'essa raffreddata con ghiaccio; la copulazione si fa avvenire ad una temperatura non oltrepassante i 5°. Si lascia in riposo per alcune ore alla temperatura ordinaria, poi si alcalinizza con carbonato sodico, si aggiunge del sale da cucina per facilitare la separazione del colorante, si riscalda a 80° per circa un'ora e si lascia nuovamente in riposo. Il colorante precipitato è raccolto, spremuto e fatto essiccare a bassa temperatura.

II. Per ottenere il colorante allo stato puro partendo dal prodotto commerciale o da quello preparato in laboratorio si effettua una cristallizzazione dall'alcol diluito. Si sciolgono ad es. 10 g di rosso Congo in 150 cm³ di acqua e 150 cm³ di alcol di 95°, si riscalda all'ebollizione e si filtra; si lascia raffreddare il filtrato per 24 ore si raccoglie il precipitato, lo si lava con alcol di 95° e lo si torna a ricristallizzare nel modo indicato.

335. Rosso di metile

Il rosso di metile adoperato come indicatore risulta dalla copulazione dell'acido antranilico diazotato con la dimetilnilina. Si sciolgono ad es. 10 g di acido antranilico in 5 g di acido cloridrico concentrato e 200 cm³ di acqua, si raffredda con ghiaccio portando la temperatura sotto i 5° e si diazota con 5 g di nitrito sodico. Dopo mezz'ora di riposo, sempre a bassa temperatura, si aggiungono 9,2 g di dimetilnilina sciolta in 3 g di acido cloridrico concentrato e 60 cm³ di acqua; tale soluzione deve anche essa essere raffreddata. Si agita per mezz'ora e poi si lascia in riposo per tutta la notte. Si procede in seguito alla addizione di 5 g di carbonato sodico e di 2 g di acetato sodico in modo che la soluzione non reagisca più con la cartina al rosso Congo; si raccoglie il colorante precipitato e lo si fa essiccare.

Per purificarlo lo si ricristallizza dall'acido acetico

336. Verde diammina

Questo colorante tris-azoico si ottiene copulando con la tetra-azo-benzidina il colorante monoazoico proveniente dalla p-nitralinina di-azotata e dall'acido 1,8-ammino-nafto[3,6]-disolfonico (acido H) e copulando successivamente il prodotto così formato, il quale contiene ancora un gruppo di azoico libero (della tetra-azobenzidina) con fenolo. Si sciolgono ad es. 14 g (1/10 di molecola) di p-nitroanilina in 30 cm³ di acido cloridrico concentrato e 50 cm³ di acqua calda; la soluzione del cloridrato di benzidina si versa sotto forte agitazione in 100 g di ghiaccio pesto, per cui il sale precipita allo stato di minuta suddivisione. Aggiungendo se occorre dell'altro ghiaccio in modo che la temperatura scenda sotto i 5° si introduce in un colpo solo una soluzione di 7,2 g di nitrito sodico in 50 cm³ di acqua fredda, controllando l'andamento della diazotazione con la cartina al rosso Congo e con quella alla salda di amido iodurata. Se la diazotazione è avvenuta regolarmente si deve avere una soluzione limpida. A questa soluzione si aggiungono 34,1 g di acido H (calcolato puro) sciolti in 200 cm³ di acqua addizionata della quantità strettamente necessaria di carbonato sodico per la salificazione (un eventuale eccesso di soda va neutralizzato con acido cloridrico); si agita e poi si lascia in riposo per 10-12 ore.

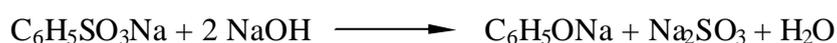
La soluzione rosso bluastra viene poi neutralizzata con carbonato sodico per cui si forma un colorante monoazoico di colore azzurro, il quale può essere separato con sale.

Se non lo si separa si raffredda la soluzione blu con ghiaccio e quando la temperatura è scesa a 2°-3° si aggiunge goccia a goccia una soluzione di tetra-azo-benzidina ottenuta procedendo come è stato indicato al n. 334 I. La copolazione che conduce ad un colorante bis-azoico è completa dopo circa un'ora. A questo punto si aggiungono alla soluzione raffreddata a 10° circa, 12 g di fenolo sciolti in poca acqua, si agita e si lascia in riposo per tutta la notte; al mattino successivo si riscalda a 60° addizionando circa 30 cm³ di soda caustica affinché il colorante precipitato si ridisciolga. Dopo avervi fatto sciogliere 200 g circa di sale da cucina, si aggiunge goccia a goccia dell'acido solforico diluito, il quale provoca la precipitazione del colorante. Quando questo è tutto separato (una goccia del liquido deposta sopra un pezzo di carta da filtro non abbandona particelle solide) si raccoglie il colorante su un filtro di tela, si sprema e si fa asciugare.

337. Fenolo

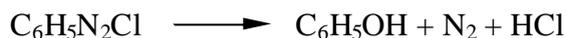
I. Il fenolo od acido fenico C₆H₅OH è il costituente principale “dell'olio medio carbonico“, cioè della frazione del catrame di carbone fossile che distilla fra 170° e 230°. Per ricavarlo da questo olio se ne prendono ad es. 200 cm³ e si trattano con 30-40 cm³ di soda caustica al 10% riscaldando a bagno maria; si lascia poi in riposo, si decanta il liquido acquoso che contiene i composti fenolici allo stato di fenati di sodio, lo si diluisce con acqua tiepida (la quale determina la separazione di una certa quantità di naftalina e di altri idrocarburi tenuti in emulsione) e dopo filtrazione si acidifica con acido cloridrico diluito. I fenoli messi in libertà si raccolgono alla superficie come un olio di color bruno rossastro. Si sottopone questo a distillazione frazionata in presenza di un po' di litargirio per trattenere i composti solforati; passa dapprima un po' di acqua assieme ad acido fenico, il quale si concentra nella frazione che distilla fra 175° e 185°. A temperatura superiore le frazioni cominciano ad essere più ricche in cresoli ed altri omologhi del fenolo. Il distillato si lascia per qualche tempo ad una temperatura di -10° ottenuta mediante una miscela frigorifera; si raccolgono i cristalli formati e si sottopongono ad una nuova distillazione frazionata raccogliendo ciò che passa a 181°-182°. Il distillato per raffreddamento si rapprende in cristalli bianchi che con il tempo prendono una colorazione rossa.

II. Per via sintetica è ottenuto dal benzensolfonato di sodio per fusione con soda caustica:



In una capsula di ferro o di nichel si introducono circa 150 g di soda caustica (un eccesso sulla quantità teorica) ed alcuni cm³ di acqua; si fa fondere riscaldando a bagno di sabbia. Quando la temperatura è salita a 320°-340° (il termometro immerso nella massa fusa deve essere collocato con il bulbo circondato da un tubicino di ferro o di nichel chiuso alla parte inferiore affinché l'alcale non tocchi il vetro; può allora funzionare anche da agitatore) si introducono a piccole porzioni rimescolando 100 g di benzensolfonato di sodio secco e polverizzato. La massa dapprima ispessisce e si colora in giallo, poi fluidifica poco a poco. Si lascia raffreddare e si scioglie il prodotto della reazione in 500 cm³ circa di acqua bollente (conviene porre quest'acqua in una grossa capsula ed immergervi la capsula metallica contenente la massa fusa); la soluzione si acidifica con acido cloridrico diluito, il quale libera l'acido fenico allo stato liquido oleoso brunastro. Lo si estrae mediante etere; lo strato etero separato per decantazione si asciuga su cloruro di calcio fuso, poi dopo aver eliminato il solvente per distillazione su bagno maria si rettifica l'olio. Per raffreddamento si hanno dei cristalli aghiformi bianchi quasi inodori, fondenti a 183°.

III. Interessante è anche la preparazione del fenolo dall'anilina. Essa si basa sulla sostituzione del gruppo diazonio con l'ossidrile quando i sali di diazonio sono fatti bollire con acqua. Si trasforma quindi l'anilina in cloruro di diazobenzene procedendo come è detto al n. 320; la soluzione del sale di diazonio appena è limpida viene riscaldata a 45°-50° per circa un'ora:



poi è sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Il distillato viene saturato di sale da cucina ed il fenolo separatosi è successivamente estratto con etere; dalla soluzione eterea si recupera l'acido fenico nel modo sopra indicato al n. II.

338. Nitrosufenolo

Il p-nitrosufenolo $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{NO}$ si ottiene per azione dell'acido nitroso sul fenolo. In un bicchiere circondato da una miscela di ghiaccio pesto e sale si introducono 20 g di fenolo e una soluzione di 40 g di nitrito sodico in 400 cm^3 di acqua; si agita vigorosamente e quando la temperatura è scesa a -8° si aggiunge poco a poco 40 cm^3 di acido acetico glaciale. La temperatura va mantenuta sotto -5° . Dopo aver versato l'acido si agita ancora per mezz'ora, poi si raccoglie il nitrosufenolo formatosi, lo si lava con poca acqua ghiacciata e lo si purifica facendolo sciogliere in etere. Da questo solvente lo si ha in lamelle colorate in giallo che fondono a 126° decomponendosi.

339. Mononitrofenolo

La nitratura del fenolo con acido nitrico conduce ad una miscela di orto e paramononitrofenolo:



Se si opera a temperature prossima allo zero si forma in preponderanza l'isomero orto, altrimenti prevale il para derivato. In un pallone della capacità di 500 cm^3 contenente 200 cm^3 di acido nitrico della densità 1,14 e raffreddato per immersione in un bagno di acqua eventualmente ghiacciata si introducono poco a poco agitando 50 g di fenolo. La miscela si colora in bruno per formazione di prodotti resinosi. Quando tutto il fenolo è stato introdotto si lascia ancora reagire per un'ora agitando, poi si decanta l'olio bruno separatosi, lo si lava più volte con acqua e lo si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Il solo o-nitrofenolo distilla e si raccoglie come olio giallo chiaro che tosto solidifica. Se l'acqua che circola nel refrigerante è troppo fredda l'o-nitrofenolo può solidificarsi nel tubo del refrigerante ed ostruirlo; si evita questo inconveniente inviando nel refrigerante una lenta corrente di acqua in modo che la sua temperatura si mantenga sopra i 45° . Si raccoglie poi il prodotto solido, lo si asciuga fra fogli di carta da filtro e lo si scioglie in etere; aggiungendo alla soluzione eterea 1,5 volumi di etere di petrolio e lasciando evaporare, si ottengono dei prismi colorati in giallo chiaro, che fondono a 45° . Si può anche far cristallizzare l'o-nitrofenolo dall'acqua bollente.

Il residuo resinoso della distillazione in corrente di vapore contiene il p-nitrofenolo. Lo si fa bollire con un debole eccesso di soda diluita a cui si aggiunge un buon pizzico di nero animale; dopo filtrazione si concentra la soluzione alcalina sino a piccolo volume, si addiziona di soda caustica al 30% e si raffredda. Il p-nitrofenolo sodico poco solubile si depone in una massa cristallina gialla che si raccoglie su tela, si lava con un po' di soda caustica diluita e si decompone con acido cloridrico. Il p-nitrofenolo messo in libertà si estrae con etere; la soluzione eterea, asciugata su cloruro di calcio fuso, è distillata su bagno maria; il residuo si scioglie in una miscela di benzene e di ligroina, dalla quale il p-nitrofenolo si depone in cristalli incolori, fondenti a 115° .

340. Meta-dinitro-fenolo

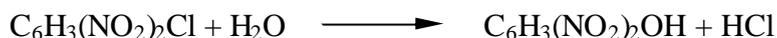
Il m-dinitro-fenolo $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ si ottiene trattando a caldo con una soluzione alcalina il 1-cloro-1,4-dinitro-benzene:



In un pallone della capacità di circa un L unito ad un refrigerante a ricadere si fanno sciogliere 65 g di soda Solvay¹ in circa 500 cm³ di acqua; alla soluzione si aggiungono 50 g di clorodinitrobenzene polverizzato e si riscalda alla ebollizione per 24 ore sino a che tutto il nitroderivato è passato in soluzione allo stato di dinitrofenato sodico. Si lascia raffreddare, si acidifica con acido cloridrico; il m-dinitrofenolo si separa in cristalli giallo pallidi, i quali dopo esser stati raccolti, lavati con poca acqua fredda, vengono fatti ricristallizzare dall'acqua bollente o dall'alcol. Fondono a 114°.

340. Meta-dinitrofenolo

Il m-dinitrofenolo $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ si ottiene trattando a caldo con una soluzione alcalina il 1cloro-1,4-dinitrobenzene:



In un pallone della capacità di circa un L unito ad un refrigerante a ricadere si fanno sciogliere 65 g di soda Solvay in circa 500 cm³ di acqua ; alla soluzione si aggiungono 50 g di clorodinitrobenzene polverizzato e si riscalda alla ebollizione per 24 ore sino a che tutto il nitroderivato è passato in soluzione allo stato di dinitrofenato sodico. Si lascia raffreddare, si acidifica con acido cloridrico; il m-dinitrofenolo si separa in cristalli giallo pallidi, i quali dopo esser stati raccolti, lavati con poca acqua fredda ,vengono fatti ricristallizzare dall'acqua bollente o dall'alcol. Fondono a 114°.

341. Acido picrico

Con questo nome si indica il 2,4,6-trinitrofenolo $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ che si ottiene per nitrurazione a caldo del fenolo o meglio dell'acido fenolsolfonico, senza però separarlo allo stato puro:



Ad es. In un pallone della capacità di cm³ si introducono 30 g di fenolo cristallizzato e 50 g di acido solforico a 66°Bè, si agita e si riscalda su bagno maria bollente sino a che una porzione del liquido addizionata di molta acqua non lascia più separare del fenolo inalterato. Si lascia allora raffreddare e si versa l'acido fenolsolfonico così ottenuto in un bicchiere contenente 80 cm³ di acqua agitando bene; si travasa il liquido in un pallone contenente 220 g di acido nitrico d. 1,26. La nitrurazione avviene tosto accompagnata da un forte sviluppo di vapori nitrosi, per cui si deve condurre l'operazione sotto la cappa. Quando la reazione tende a rallentare si colloca il pallone su un bagno maria bollente per riattivarla. Lasciando raffreddare l'acido picrico cristallizza; si allontana per decantazione il liquido acido, si lava il prodotto solido con un po' di acqua fredda (per diminuire le perdite si può lavare con una soluzione satura a freddo di acido picrico), poi lo si fa cristallizzare dall'acqua bollente o dall'alcol.

342. Acido fenolsolfonico

L'acido p-fenolsolfonico si ottiene solforando il fenolo a caldo:



¹ Carbonato di sodio

Si introducono in un pallone 30 g di fenolo cristallizzato e 50 g di acido solforico a 66°Bè e dopo aver ben agitato si riscalda su bagno maria bollente sino a che una porzione del liquido acido diluita con molta acqua non lascia più separare dell'acido fenico. Il prodotto della reazione si neutralizza con carbonato di bario aggiunto a piccole porzioni; dopo filtrazione si decompone la soluzione del fenolsolfonato di bario con la quantità strettamente necessaria di acido solforico diluito, si torna a filtrare e si concentra la soluzione sino a sciroppo.

343 . Para-amminofenolo

I. Questa base fenolica $C_6H_4.NH_2.OH$ si ottiene per riduzione del p-nitrofenolo, che può essere effettuata mediante stagno ed acido cloridrico. In una capsula di porcellana si introducono ad es. 180 g di acido cloridrico a 20°Bè e 75 g di stagno in piccola granaglia e vi si aggiungono 25 g di p-nitrofenolo macinato. Si riscalda su bagno maria sempre agitando e quando la riduzione è terminata si aggiungono 200 g di acido solforico concentrato; dopo una energica agitazione si lascia in riposo in luogo fresco. Il solfato di p-amminofenolo cristallizza; lo si raccoglie sopra un filtro lasciandolo gocciolare bene e poi lo si scioglie in 200 cm³ di acqua. La soluzione è addizionata di carbonato sodico per liberare la base, aggiungendo anche un po' di bisolfito sodico per impedire la sua ossidazione all'aria; la base cristallizzata si depura facendola ricristallizzare dall'acqua. Si ottengono lamelle bianche che fondono a 184° decomponendosi.

II. Si può anche prepararlo riducendo con idrosolfito di sodio a caldo il colorante azoico proveniente dalla copolazione dell'acido naftionico di azotato con il fenolo :



Quando il liquido si è decolorato si acidifica con acido cloridrico determinando così la liberazione dell'acido naftionico che precipita e la formazione del cloridrato di p-amminofenolo, il quale rimane in soluzione. Dal cloridrato si libera la base mediante carbonato sodico procedendo come è indicato al n° I.

344. Acido picramminico

È il 4,6-dinitro-2amminofenolo e si ottiene riducendo l'acido picrico con solfuro di sodio. In un grosso bicchiere di vetro si sciolgono 4 g di carbonato sodico in 120 cm³ di acqua e si aggiungono poco a poco 15 g di acido picrico, agitando sino a che cessa lo sviluppo di anidride carbonica. Successivamente si aggiunge una soluzione di 25 g di solfuro sodico cristallizzato in 50 cm³ di acqua ed una miscela di 10 g di acido cloridrico concentrato e di 25 cm³; queste due soluzioni vanno versate a piccole porzioni e contemporaneamente. Si continua ad agitare per circa un'ora, poi si lascia in riposo. Il precipitato formatosi è raccolto, lavato con un po' di acqua salata, sciolto in 200 cm³ circa di acqua e trattato con acido cloridrico sino a reazione debolmente acida alla cartina rosso Congo; si riscalda a 90° per qualche minuto e indi si lascia raffreddare. L'acido picramminico si separa in cristalli rossi, che dopo 24 ore si raccolgono, si lavano con poca acqua fredda e si fanno asciugare.

345. Dietil-meta-amminofenolo

Questa base $C_6H_4.N(C_2H_5)_2OH$ si ottiene solforando la dietilanilina e poi sostituendo il gruppo solforico con l'ossidrile per fusione alcalina. In un pallone da 500 cm³ unito ad un refrigerante a ricadere si introducono 150 g di acido solforico fumante al 30% di anidride solforica e riscaldando su bagno maria bollente si lasciano scendere goccia a goccia nello spazio di mezz'ora 50 g di

dietilanilina. Il riscaldamento si prolunga sino a che la base è tutta solforata, ciò che si riconosce prelevando una porzione del liquido, alcalinizzando con soda caustica ed estraendo con un po' di etere; per evaporazione della soluzione eterea non si deve avere alcun residuo di dietilanilina. Si lascia allora raffreddare, si versa con precauzione il prodotto in circa un L di acqua e si neutralizza prima con latte di calce poi con carbonato di calcio sino a che non si ha più effervescenza. Si raccoglie su un filtro il solfato di calcio precipitato, lo si lava con acqua aggiungendo l'acqua di lavaggio al liquido filtrato, che si addiziona di un leggero eccesso di soda Solvay; si torna a filtrare e poi si evapora il filtrato sino a secchezza prima a fiamma diretta poi su bagno maria.

Il dietilanilin-m-solfonato sodico così ottenuto si sottopone alla fusione alcalina. In un crogiolo di ferro o di nichel della capacità di 250 cm³ si fanno fondere 100 g di soda caustica addizionata di qualche cm³ di acqua; quando la temperatura è salita a 260°-270° si aggiunge, agitando con un termometro protetto (vedasi a questo riguardo la preparazione del fenolo n. 337 - II), il sale sodico secco. Si riscalda ancora per una quindicina di minuti, poi si scioglie la massa fusa in acqua bollente e si acidifica la soluzione con acido acetico. La soluzione acida viene evaporata sino a piccolo volume, neutralizzata con soda e lasciata raffreddare; il dietilamminofenolo si depone in cristalli, che si raccolgono e si asciugano fra alcuni fogli di carta da filtro. Fonde a 78°.

346. Anisolo

L'anisolo C₆H₅OCH₃ è l'etere metilico del fenolo e si prepara facendo reagire il solfato di metilico sul fenato sodico:



Il solfonato di sodio e metile che prende origine contemporaneamente può ancora reagire con il fenato di sodio dando origine a nuovo anisolo:



In un pallone, posto sotto la cappa di aspirazione, si fanno sciogliere 9,5 g di fenolo (1/10 di molecola) in 50 cm³ di soda caustica al 10%, poi si introducono 12 g di solfato di dimetile e si agita energicamente per qualche minuto: si forma una emulsione lattiginosa ed il liquido si riscalda da sé. Si evita che la temperatura salga sopra i 50° immergendo di tanto in tanto il pallone in acqua fredda. Quando la temperatura della massa scende sotto i 40° senza che sia necessario raffreddare, si unisce il pallone ad un refrigerante a ricadere e si fa bollire per decomporre il solfato di metilico inalterato; se sul fondo del recipiente si raccoglie ancora per riposo del solfato di metilico si continua a far bollire aggiungendo una soluzione concentrata di soda caustica sino a reazione alcalina. Dopo raffreddamento si separa la soluzione acquosa sottostante all'anisolo e la si trasporta in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere, addizionandola di 5 g di soda caustica e di altri 9,5 g di fenolo; si riscalda alla ebollizione per 6-8 ore. Allo scopo di rendere regolare l'ebollizione conviene mettere del pallone alcuni pezzi di pietra pomice. Il solfato di sodio e metile reagisce così con il fenato sodico e quando la mutazione è terminata si lascia raffreddare, si separa l'anisolo e lo si unisce a quello ottenuto in precedenza. Il prodotto greggio viene asciugato su cloruro di calcio e poi sottoposto a distillazione frazionata; l'anisolo bolle a 152°.

347. Meta-nitroanisolo

Il m-nitroanisolo C₅H₄.NO₂.OCH₃ viene ottenuto per metilazione del m-nitrofenolo mediante solfato di metilico. Si sciolgono ad es. 28 g di m-nitrofenolo in 75 cm³ di acqua addizionata di 60 cm³ di soda caustica al 20% e si aggiungono, agitando vigorosamente, 27 g di solfato di dimetile; la mutazione si inizia tosto ed è accompagnata da notevole sviluppo di calore. Il composto

metossilico si separa allo stato di olio che dopo raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Si aggiungono circa 200 cm³ di acqua e si distilla in corrente di vapore; il m-nitroanisolo si separa dall'acqua distillata rapprendendosi in una massa cristallina di color giallo chiaro, che si separa e si fa asciugare su fogli di carta da filtro. Fonde a 38°.

348. Orto-nitroanisolo

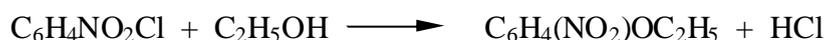
L'o-nitroanisolo C₆H₄.NO₂OCH₃ si prepara in modo analogo al m-nitroanisolo, partendo dall'o-nitrofenolo; costituisce un liquido oleoso giallognolo (fonde a 90°) che bolle a 265°.

349. Anetolo

Il p-propenil-anisolo OCH₃.C₆H₄.CH:CH.CH₃ chiamato comunemente anetolo, si estrae dalla essenza di anice sottoponendola per qualche tempo al raffreddamento a -10° mediante una miscela di ghiaccio e sale; si filtrano sempre a freddo i cristalli di anetolo separatisi e si rifondono. Punto di fusione 21°-22°.

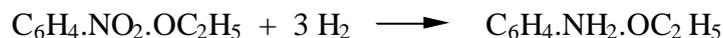
350. Fenacetina

É l'acetil-p-fenetidina C₆H₄(NH.CO.CH₃).OC₂H₅. Per prepararla si parte dal p-cloronitrobenzene (vedi n. 262) che si trasforma in nitrofenetolo sostituendo il cloro con il gruppo etossile per riscaldamento con alcol:

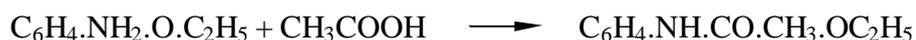


In un Pallone unito ad un refrigerante a ricadere si sciolgono 57 g di p-cloronitrobenzene in 900 cm³ di alcol di 95° in cui sono stati disciolti 18 g di soda caustica; l'alcol deve essere privo di aldeide. Si riscalda per 80-90 ore a 75°-80°, sino a che un po' del prodotto reagente precipitato con acqua ed asciugato fonde a 56°-57°. Si neutralizza allora l'alcale libero con acido solforico diluito, si distilla l'alcol, si lava il residuo prima con una soluzione di carbonato sodico per allontanare il nitrofenolo formatosi per reazione secondaria, poi con acqua.

Il p-nitrofenetolo ancora umido può essere trasformato in fenetidina per riduzione con solfuro sodico oppure con ferro e acido cloridrico:



e la fenetidina per acetilazione con acido acetico glaciale fornisce la fenacetina:



La riduzione e l'acetilazione possono venire effettuate in una sola operazione. A tale scopo in apparecchio a ricadere si fa bollire per 10 ore una miscela di 30 g di p-nitrofenetolo e 160 g di acido acetico glaciale con 40 g di limatura assai fina di ferro; sostituendo il refrigerante a ricadere con uno discendente si distilla l'eccesso di acido acetico; al residuo si aggiunge con egual volume di acqua e si torna a distillare a 140° (si recupera in tal modo dell'altro acido acetico). Il residuo è ripreso con 500 cm³ di acqua bollente; dalla soluzione filtrata ed eventualmente concentrata si recupera per cristallizzazione la fenacetina. Questa si purifica facendola ricristallizzare dall'alcol diluito, al quale si aggiunge un po' di nero animale. Il prodotto si presenta in squamette bianche fondenti a 135°.

351. Ossido di fenile

L'ossido di fenile $C_6H_5.O.C_6H_5$, sostanza bianca cristallina fondente a 28° e dall'odore di geranio viene preparato facendo passare dei vapori di fenolo sopra ossido di alluminio e di torio riscaldato a $450^\circ-500^\circ$:



I prodotti uscenti dal tubo di catalisi sono condensati in un refrigerante e successivamente agitati con una soluzione di carbonato sodico per allontanare il fenolo passato senza decomporsi; il prodotto risultante è purificato per distillazione frazionata. Bolle a 252° .

352. Solfuro di fenolo

Il solfuro di fenile $C_6H_5.S.C_6H_5$ si ottiene facendo agire sulla soluzione fredda di cloruro di diazobenzene proveniente da 93 g di anilina e resa neutra per addizione della quantità necessaria di carbonato sodico, una soluzione incolore di tiosolfato cuprosodico ottenuta mescolando 25 g di solfato di rame con 150 g di tiosolfato sodico cristallizzato. Si produce un vivo sviluppo di azoto e si separa un liquido oleoso bruno, il quale è sciolto in etere di petrolio, lavato prima con acido cloridrico diluito, poi con una soluzione di carbonato sodico. Dopo evaporazione dell'etere si isola il solfuro di fenile per distillazione in corrente di vapore. È un liquido incolore, bollente a 171° .

353. Tiofenolo

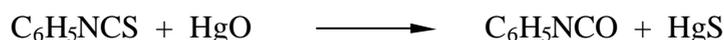
Il tiofenolo $C_6H_5.SH$ si ottiene riducendo l'acido benzensolfonico o meglio il benzensolfocloruro (vedi n. 256):



In un pallone collocate su bagno maria ed unito ad un refrigerante a ricadere si introducono 10 g di benzensolfocloruro, 25 g di granaglia di stagno e 50 g di acido cloridrico concentrato, il quale va versato poco per volta introducendolo dall'alto del refrigerante. Quando la maggior parte dello stagno ha reagito si isola il tiofenolo per distillazione in corrente di vapore, lo si estrae dal distillato mediante etere e dopo distillazione di questo si rettifica. Bolle a $169,5^\circ$.

354. Isocianato di fenile

I. L'isocianato di fenile C_6H_5NCO si prepara desolforando il tiocianato di fenile con ossido di mercurio:



Si riscaldano ad es. 10 g di tiocianato di fenile con 10 g di ossido giallo di mercurio elevando progressivamente la temperatura sino a $200^\circ-210^\circ$; quando l'odore caratteristico dell'ariltiocianato è scomparso si estrae l'isocianato con cloroformio, poi dopo evaporazione del solvente si rettifica; il prodotto puro bolle a 166° .

II. Può ancora venir ottenuto applicando la classica reazione di Gattermann. Si sciolgono 20 g di anilina in una miscela di 20 g di acido cloridrico concentrato e 100 cm^3 di acqua e si procede nel solito modo (vedi ad es. n. 320) alla diazotazione. Alla soluzione limpida del sale di diazonio si aggiunge una soluzione concentrata fredda di 18 g di cianato potassico e poi circa 10 g di polvere di rame; si produce tosto un forte sviluppo di azoto:



e quando è cessato si estrae con cloroformio, filtrando poi la soluzione cloroformica alla pompa attraverso un doppio foglio di carta da filtro. Si disidrata poi con cloruro di calcio fuso, si scaccia il solvente per distillazione e si rettifica il residuo.

III. Si ottiene ancora per azione del fosgene sopra l'anilina, come è detto per la difenilurea (vedi n. 285-II).

355. Tiocianato di fenile

I. Il tiocianato di fenile, liquido d'odore sgradevole bollente a 221°, si prepara applicando la reazione di Gattermann, cioè sostituendo nel cloruro di diazobenzene il gruppo di azoico mediante il gruppo tiociano con l'aiuto del solfocianuro di ammonio. Si diazotano ad es. 31 g di anilina sciolti in una miscela di 100 g di acido solforico concentrato e di cm³ di acqua introducendovi 23 g di nitrito sodico ad una temperatura non oltrepassante i 5°. Alla soluzione limpida si aggiunge a freddo, agitando energicamente, una soluzione acquosa concentrata di 35 g di tiocianato di potassio e poi una pasta umida di tiocianato rameoso ottenuta mescolando una soluzione acquosa concentrata di 35 g di tiocianato potassico ad una soluzione acquosa di 80 g di solfato di rame e 150 g di solfato ferroso cristallizzato, raccogliendo il precipitato e lavandolo con acqua. Si produce tosto un copioso sviluppo di azoto; quando cessa si lascia in riposo ancora per un paio di ore, si isola il tiocianato di fenile per distillazione in corrente di vapore, poi per estrazione con etere; si evapora il solvente e si rettifica il residuo.

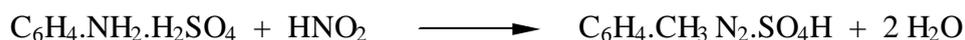
II. In un pallone unito ad un refrigerante verticale si introducono 20 g di tiocarbanilide e 60 g di acido cloridrico concentrato; si fa bollire dolcemente per circa un'ora affinché, si completi la reazione:



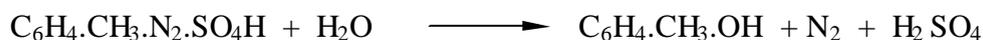
Si versa poi il tutto in acqua e si isola il tiocianato di fenile dal cloruro di fenilammonio per distillazione in corrente di vapore; dal distillato lo si estrae mediante etere. Si evapora in seguito il solvente su bagno maria, si asciuga il residuo su cloruro di calcio e lo si rettifica.

356. Cresolo.

I. Allo stato puro si ottiene l'o-cresolo $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ dalla o-toluidina per diazotazione e sostituzione del gruppo diazo con l'ossidrilico. Ad es. in un pallone della capacità di 5 L circa si sciolgono a caldo 100 g di o-toluidina in 3 L di acqua a cui vennero aggiunti 100 g di acido solforico concentrato; la soluzione è raffreddata con ghiaccio e quando la temperatura è scesa sotto i 5° si aggiungono 80 g di nitrito sodico sciolti in 200 cm³ di acqua. La soluzione limpida del solfato di diazo-o-toluidina:



viene addizionata di 100 cm³ di acido solforico al 50% e riscaldata moderatamente su bagno maria sino a che cessa lo sviluppo dell'azoto:



L'o-cresolo si separa allo stato di olio bruno, il quale è isolato per distillazione in corrente di vapore. Quando il composto fenolico è stato allontanato (un po' di liquido distillato trattato con

acqua di bromo non fornisce più un precipitato di bromocresolo) si estrae più volte il liquido acquoso con etere; la soluzione eterea è asciugata su cloruro di calcio fuso, sottoposta a distillazione su bagno maria per recuperare il solvente ed il residuo è rettificato raccogliendo la frazione che passa fra 187° e 191°. Questa per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina che fonde a 31° o bolle a 191°.

II. In modo analogo dalla m-cresolo, liquido bollente a 202,8° e solidificatesi a 4°, mentre dalla p-toluidina si ottiene il p-cresolo, che fonde a 36° e bolle a 202°.

357. **Meta-nitro-paracresolo**

Il 1,3,4-nitrocresolo si ottiene facendo bollire una soluzione di nitrato di diazo-p-toluidina. Si sciolgono a caldo ad es. 37,5 g di p-toluidina in 190 cm³ e 46,5 g di acido nitrico a 52%; dopo raffreddamento si aggiungono ancora altri 46,5 g di acido nitrico. La poltiglia cristallina che si forma è portata sotto i 0° mediante una miscela refrigerante e addizionata di 25 g di nitrito sodico sciolti in 50 cm³ di acqua. La soluzione limpida del nitrato di adonio si lascia in riposo, poi si assoggetta alla decomposizione, durante la quale avviene la nitratura del nucleo benzenico e nello stesso tempo la sostituzione del gruppo di azoico con l'ossidrile. Poiché tale decomposizione è piuttosto violenta la si effettua nel modo seguente: in un pallone da 500 cm³ chiuso da un tappo portante un refrigerante a ricadere ed una boccia a rubinetto si introducono 20 - 25 cm³ della soluzione di azoica, si fa bollire sino a che cessa la liberazione di azoto, poi si fa colare goccia a goccia la rimanente quantità attraverso la boccia a rubinetto. Quando la decomposizione è terminata si isola il meta-nitro-p-cresolo per distillazione in corrente di vapore (rimane come residuo del 3,5-di nitro-p-cresolo). Dopo separazione dall'acqua lo si fa cristallizzare dall'alcol.

358. **Timolo**

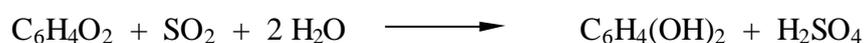
Il 1-metil-2 idrossi-4 isopropilbenzene C₆H₃.CH₃OH.CH(CH₃)₂ si ricava dall'essenza di timo per distillazione che bolle fra 230° e 235°, la quale per raffreddamento abbandona il timolo allo stato cristallino. Si può anche agitare 100 cm³ dell'essenza con 130 cm³ di soluzione di soda caustica al 15%, separare per decantazione la soluzione alcalina, che viene poi estratta con etere per allontanare l'isomero carvacrolo. Il liquido acquoso contenente il timato di sodio si concentra, si decompone con acido cloridrico diluito, il quale mette in libertà il timolo come liquido oleoso, il quale per prolungato raffreddamento si separa in cristalli romboidali; lo si depura facendolo cristallizzare prima dall'acido acetico glaciale poi dall'alcol.

359. **Aristolo**

L'aristolo o diiodotimolo C₁₀H₁₂OI viene ottenuto sciogliendo 60 g di iodio e 80 g di ioduro potassico in 300 cm³ di acqua e versando la soluzione poco a poco sotto agitazione in una soluzione di timato sodico preparata sciogliendo 15 g di timolo e 15 g di soda caustica in 300 di acqua. Si raccoglie il precipitato voluminoso rosso bruno, lo si lava con acqua e lo si fa asciugare.

360. **Idrochinone**

Il p-diossibenzene C₆H₄(OH)₂ e idrochinone viene preparato per riduzione del chinone effettuata mediante anidride solforosa in presenza di acqua:



Il chinone macinato in polvere fina viene sospeso in acqua e nella sospensione si invia una lenta corrente di anidride solforosa sino a soluzione completa e decolorazione.

L'idrochinone formatosi viene estratto agitando il liquido con etere, ripetendo più volte il trattamento con questo solvente. Si riuniscono i diversi estratti eterei, si allontana il solvente per distillazione su bagno maria, si scioglie il residuo in acqua bollente, si aggiunge un po' di nero animale, si filtra e si lascia cristallizzare.

361. Guaiacolo

Il guaiacolo è l'etere monometilico della pirocatechina (o-ossibenzene) ed ha quindi la formula $C_6H_4OH.O.CH_3$. Viene preparato partendo dalla o-anisidina. Ad es. 62 g di questa base vengono disciolti in 400 cm³ di acqua addizionata di 140 g di acido solforico al 50%; dopo aggiunta di ghiaccio si diazota introducendo rapidamente 34,5 g di nitrito sodico sciolti in 100 cm³ di acqua fredda. Intanto in un pallone che porta un'ampolla a rubinetto ed è unito ad un refrigerante discendente si introducono 300 cm³ di acqua, 400 g di solfato di sodio e 500 g di acido solforico concentrato; si riscalda e quando la temperatura è salita a 140°-145° si fa colare dall'ampolla la soluzione diazoica introducendola a piccole dosi. La temperatura non deve scendere sotto i 135°. Il composto diazoico si decompone liberando azoto; il guaiacolo è trascinato dal vapor acqueo e si raccoglie all'estremità del refrigerante in parte già separato dall'acqua. Per meglio isolarlo si satura con sale il distillato acquoso, si estrae con etere; la soluzione eterea si fa asciugare su cloruro di calcio fuso, si priva del solvente per distillazione ed il guaiacolo si rettifica. Bolle a 205°.

362. Eugenolo

L'eugenolo od allilguaiacolo $C_6H_3.OH.OCH_3.CH_2.CH:CH_2$ si ricava dalla essenza di chiodi di garofani, di cui è il costituente principale. Si sbatte a lungo l'olio essenziale con una soluzione di soda caustica al 5% (per 100 g di essenza al 90% di eugenolo si impiegano circa 300 cm³ della soluzione alcalina); si lascia in riposo per qualche ora, si decanta il liquido acquoso e si ripete il trattamento del cariofillene rimasto indisciolti con una nuova liscivia alcalina (circa 100 cm³). I due estratti acquosi, che contengono l'eugenato di sodio, sono riuniti e decomposti con acido solforico diluito od anche con una corrente di anidride carbonica; l'eugenolo messo in libertà si isola per distillazione in corrente di vapore o per estrazione con etere. Il prodotto viene infine rettificato; bolle a 247,5°.

363. Isoeugenolo

Il propenilguaiacolo o isoeugenolo $C_6H_3.OH.O.CH_3.CH:CH.CH_3$ si ottiene isomerizzando l'eugenolo per riscaldamento con potassa caustica. In laboratorio l'operazione si effettua in un palloncino unito ad un refrigerante verticale nel quale si pongono 10 g di eugenolo e 25 g di potassa caustica sciolta in 50 cm³ di alcol. Si riscalda alla ebollizione per almeno 24 ore, poi si lascia raffreddare e si decompone l'isoeugenato sodico che si è formato, mediante acido solforico diluito; l'isoeugenolo è poi estratto con etere e recuperato per eliminazione di questo solvente. Il prodotto è rettificato; bolle a 267°.

364. Resorcina

Il m-diossibenzene o resorcina $1,3-C_6H_4(OH)_2$ si ottiene sottoponendo il m-benzendisolfonato di sodio alla fusione alcalina:



In un crogiolo di ferro o di nichel si portano a fusione 100 g di soda caustica addizionati di qualche cm³ di acqua e quando la temperatura ha raggiunto i 260°-265° (il termometro va protetto nel modo indicato al n. 337-II) si introducono a piccole porzioni molto distanziate 25 g di m-benzendisolfonato sodico secco e polverizzato. Si mantiene la temperatura indicata per qualche ora sempre agitando, poi si colloca il crogiolo alquanto raffreddato in una capsula contenente dell'acqua e facendo bollire si porta in soluzione la massa fusa. Si acidifica poi con acido solforico, si riscalda alla ebollizione per scacciare l'anidride solforosa proveniente dal solfito di sodio e dopo raffreddamento si estrae la resorcina con etere. La soluzione eterea viene asciugata su cloruro di calcio, distillata per recuperare il solvente ed il residuo è assoggettato alla distillazione frazionata nel vuoto oppure è sciolto a caldo in alcol diluito e lasciato cristallizzare. La resorcina si presenta in lamelle bianche che fondono a 118°.

365. Dinitrosoresorcina

La 2,4-dinitrosoresorcina C₆H₂(OH)₂(NO)₂ che si comporta come la dichinondiossima C₆H₂(O₂):(NOH)₂, costituisce il colorante chiamato "verde solido O". Per prepararlo si sciolgono ad es. 20 g di resorcina in 500 cm³ di acqua, si aggiungono 40 cm³ di acido cloridrico e poi 100 g di sale da cucina destinato a facilitare la separazione del colorante. Quando il sale è disciolto si raffredda con ghiaccio portando la temperatura sotto i 5° e si aggiunge molto lentamente agitando una soluzione di 26 g di nitrito sodico in 100 cm³ di acqua. Si deve avere sempre una reazione acida alla cartina al rosso Congo ed alla fine deve trovarsi libero dell'acido nitroso per cui una goccia del liquido deposta sopra una cartina alla salda di amido iodurata deve dare macchia blu nera. La dinitroso-resorcina si separa come massa giallo bruna, la quale dopo riposo per circa un'ora si raccoglie, si lava con acqua ghiacciata e si essicca su un piatto poroso o su alcuni fogli di carta da filtro.

366. Difenolo

Il difenolo C₆H₄OH.C₆H₄OH si prepara partendo dalla tetra-azobenzidina. Si sciolgono 25 g di benzidina in un L di acqua e 30 cm³ di acido cloridrico concentrato, si aggiungono 100 g di acido solforico concentrato e poi raffreddato con ghiaccio si diazota introducendo lentamente 18,5 g di nitrito sodico sciolti in 100 cm³ di acqua. La soluzione limpida del sale di diaconio si fa bollire fortemente per mezz'ora sino a che la decomposizione del solfato di tetra-azobenzidina è terminata (alcune gocce del liquido addizionate di beta-naftolato sodico e di soda caustica non debbono dare colorazione); si filtra a caldo e si lascia raffreddare. Il difenolo si depone allo stato cristallino.

367. Chinone

I. Il p-benzochinone C₆H₄O₂ chiamato ordinariamente chinone, si ottiene attraverso una reazione complessa ossidando l'anilina con la miscela solfocromica. Si sciolgono ad es. 25 g di anilina in 100 g di acido solforico concentrato diluito con 500 cm³ di acqua, si raffredda portando la temperatura sotto i 5° e vi si aggiunge a piccole porzioni, agitando continuamente, 20 g di bicromato potassico polverizzato, procurando che la temperatura non salga sopra i 5°. Si abbandona poi al riposo per alcune ore poi si aggiungono ancora, sempre raffreddando ed agitando, altri 40 g di bicromato potassico. Dopo nuovo riposo si estrae il chinone formatosi con etere impiegato in grande quantità, al quale si aggiungono alcuni cm³ di alcol per evitare la formazione di emulsioni. L'estratto etero è asciugato su cloruro di calcio fuso e distillato su bagno maria; il residuo di colore bruniccio per la presenza di chinidrone, si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Il chinone viene trascinato dal vapore acqueo e si separa allo stato di prismi monoclini gialli, che fondono a 115,7°.

II. Si può preparare anche dall'idrochinone: 10 g di questo sono sciolti nella minor quantità possibile di acqua; alla soluzione si aggiungono 20 g di acido solforico concentrato e poi raffreddando con ghiaccio si addiziona di una soluzione di bicromato potassico sino a che il

chinidrone separatosi all'inizio è tutto trasformato in chinone. Si raccoglie questo e si purifica come è detto sopra.

368. Chinidrone

Il chinidrone si ottiene mescolando una soluzione alcolica od eterea di chinone con una pure alcolica od eterea di idrochinone presi nelle proporzioni equimolari; per evaporazione del solvente il chinidrone, a cui corrisponde la formula $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Si depone in lunghi prismi verdi, di splendore metallico, fusibili a 171° .

369. Orto-chinone

L'o-benzochinone viene ottenuto ossidando la pirocatechina in 200 cm^3 di etere anidro, si aggiungono 20 g di ossido di argento preparato di recente e circa 16 g di solfato di sodio anidro; la miscela viene fortemente agitata per un'ora e poi filtrata. Il liquido filtrato abbandona per evaporazione del solvente l'o-chinone in tavole di colo rosso chiaro.

370. Cloranile

Il 2,3,5,6-tetraclorochinone o cloranile $C_6Cl_4O_2$ si ottiene dal chinone (può essere adoperato anche l'idrochinone) sciogliendolo in acido cloridrico concentrato e facendo passare nella soluzione riscaldata alla quasi ebollizione una corrente di cloro per circa 3 ore; dopo diluizione con acqua si estrae il cloranile con etere; dalla soluzione per evaporazione del solvente si separa in cristalli di color giallo oro, che si purificano facendoli ricristallizzare dal toluene. In tubo chiuso fondono a 290° .

371. Indofenolo

Questo colorante della formula $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_6 \cdot O$ si ottiene facendo agire la nitroso-dimetilanilina con l'alfa-naftolo. Si sciolgono 10 g del nitrosoderivato (vedi n. 292) in circa un L di acqua e si riduce con 10 g di polvere di zinco setacciata riscaldando a $45^\circ-50^\circ$; quando la miscela è diventata incolore si filtra e si aggiunge al filtrato una soluzione di 12 g di alfa-naftolo in 3,3 g di soda caustica e poca acqua. Successivamente si aggiungono ancora 10 g di bicromato potassico sciolti in 200 cm^3 di acqua. Si agita ben bene e poi si acidifica con acido al 30-40%; il colorante precipitato è raccolto, lavato con acqua e fatto asciugare.

372. Indulina

I. L'indulina "solubile in alcol" non ha di solito una composizione chimica definita poiché la fusione dell'amminoazobenzene con anilina e cloridrato di anilina conduce a diverse basi safraniniche. Può venir preparata nel modo seguente: si mescolano in un pallone 125 g di anilina e 12 g di acido cloridrico concentrato e vi si aggiungono 7,2 g di nitrito sodico sciolti in un po' di acqua; si lascia in riposo sino al giorno dopo e poi si riscalda a $40^\circ-45^\circ$ onde assicurare la trasformazione del diazoamminobenzene in amminoazobenzene. Si aggiungono allora 30 g di cloridrato di anilina e si riscalda la miscela in bagno d'olio elevando progressivamente la temperatura sino a $175^\circ-180^\circ$, mantenendola poi in tali limiti per alcune ore. Si segue il progredire della reazione prelevando di tanto in tanto una porzione del prodotto e sciogliendola in alcol; la soluzione dapprima rossastra diventa sempre più blu. Quando è stata raggiunta la colorazione blu si versa la massa in acqua e si acidifica con acido cloridrico. L'indulina precipitata è filtrata (il filtrato contiene del cloridrato di anilina che può venir recuperato), lavata con acqua, essiccata a 70° e macinata.

II. L'indulina "solubile in acqua" proviene dalla solfonazione dell'indulina solubile in alcol. A tale scopo si trattano 50 g di questa con 500 g di acido solforico concentrato e si riscalda la miscela su bagno maria prolungando il riscaldamento sino a che un campioncino della massa si scioglie completamente in una soluzione diluita di soda caustica. Si versa allora la miscela in acqua, si raccoglie per filtrazione l'acido colorante, lo si lava e successivamente lo si trasporta in una capsula di porcellana ove viene agitato con una soluzione di soda caustica aggiunta sino a reazione neutra. La soluzione del colorante salino è evaporata sino a siccità ed il residuo è polverizzato.

373. Blu metilene

I. Questo colorante tiazinico si prepara in laboratorio sciogliendo ad es. 22,5 g di cloridrato di p-nitrosodimetilanilina in 750 cm³ di acqua, aggiungendo 65 g di acido cloridrico concentrato e poi poco a poco rimescolando 23 g di polvere di zinco; la temperatura non deve sorpassare i 25°. Quando la soluzione si è decolorata per formazione della p-ammino-dimetilanilina (vedi n. 293) si filtra, si neutralizza con una liscivia di soda Solvay concentrata aggiunta sino a che comincia a separarsi del carbonato di zinco, si torna a filtrare, si addiziona di una soluzione di 34 g di tiosolfato sodico cristallizzato nella quantità strettamente necessaria di acqua, poi dopo 30-40 minuti di agitazione si aggiungono poco a poco 130 cm³ di bicromato potassico al 10%, continuando a rimescolare sino a che una goccia del liquido deposta su carta da filtro non dà più aureola rossa. Si ottiene così l'acido tiosolfonico di una indamina. A questo punto si aggiungono 1,5 g di dimetilanilina sciolti in 15 g di acido cloridrico concentrato e poi goccia a goccia, nel tempo di circa un'ora e mezza, 375 cm³ di bicromato potassico al 10%, continuando ad agitare per oltre un'ora sino a scomparsa della colorazione verde. Dopo aggiunta di 135 cm³ di soluzione di cloruro di zinco a 40°Bè si riscalda per circa 2 ore a 90°, poi si introducono 150 g di acido solforico al 25% e 100 g di cloruro di sodio e si lascia raffreddare. La base colorante è filtrata, sciolta in acqua bollente addizionata di un po' di acido cloridrico e il colorante è precipitato mediante addizione di sale da cucina solido. Dopo filtrazione alla pompa lo si fa asciugare su un piatto di argilla cotta.

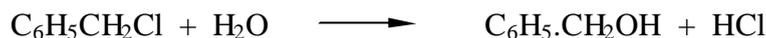
374. Alcol benzilico

I. La reazione di Cannizzaro permette di preparare l'alcol benzilico C₆H₅.CH₂OH; si fa agire la potassa caustica in soluzione acquosa sopra l'aldeide benzoica:



In una boccia di vetro della capacità di 300 cm³ circa chiusa da un tappo di vetro smerigliato si agitano energicamente 50 g di aldeide benzoica distillata di recente con una soluzione fredda di 45 g di idrossido di potassio in 30 cm³ di acqua; quando si è formata una emulsione bianca, avente la consistenza cremosa si lascia in riposo per 15-20 ore durante le quali la massa solidifica per la formazione del benzoato potassico. Si aggiunge allora dell'acqua tiepida sino a soluzione del prodotto della reazione, poi dopo raffreddamento si estrae più volte con etere; i vari estratti eteri sono riuniti e lavati ripetutamente con una soluzione di bisolfito sodico per allontanare l'aldeide benzoica inalterata. Dopo decantazione lo strato etero viene asciugato su solfato di sodio anidro e distillato su bagno maria; rimane come residuo l'alcol benzilico che si rettifica. Il prodotto puro bolle a 206°.

II. Si può ancora ottenere l'alcol benzilico riscaldando in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 25 g di cloruro di benzile (vedi n. 242) con 150 cm³ di acqua ed introducendo poco a poco dalla sommità del refrigerante un latte di magnesia preparato spappolando 8 g di ossido di magnesio in 50 cm³ di acqua:



Dopo 8-10 ore l'idrolisi del cloruro di benzile raggiunge il Massimo; si lascia raffreddare, si estrae con etere, si asciuga la soluzione eterea e dopo eliminazione del solvente si rettifica l'alcol benzilico greggio.

375. Formiato di benzile

Questo estere dalla formula $\text{H}\cdot\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ si prepara riscaldando per 5 ore circa su bagno maria 100 cm^3 di alcol benzilico, 50 g di acido formico al 90%, 100 cm^3 di benzene e 50 g di cloruro di calcio fuso in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere. Dopo riposo si separa lo strato benzinico, lo si lava con acqua e lo si distilla; l'acqua ed il benzene passano nelle prime porzioni, poi a $199^\circ\text{-}202^\circ$ distilla il formiato di benzile.

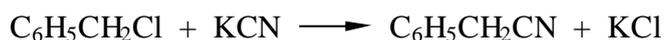
376. Acetato di benzile

I. Per ottenere l'acetato di benzile $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ si fanno bollire per 24 ore in apparecchio a ricadere 50 g di cloruro di benzile, 40 g di acetato sodico anidro e 40 g di acido acetico glaciale; quando tutto il cloruro di benzile è decomposto (vedere la ricerca del cloro nella preparazione dell'aldeide benzoica n. 385-II) si distilla l'eccesso di acido acetico, si lava il residuo e si rettifica. Bolle a 215° .

II. Si può procedere anche come è indicato per il formiato di benzile.

377. Cianuro di benzile

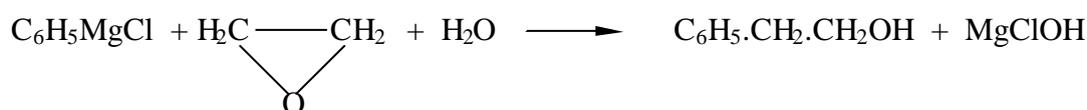
In un pallone unito ad un refrigerante verticale si introducono 120 g di cianuro potassico e 110 cm^3 di acqua, si riscalda alla ebollizione e si introducono dall'alto del refrigerante 180 cm^3 di cloruro di benzile diluiti con 250 cm^3 di alcol. La reazione:



che tosto si inizia è esotermica. Si mantiene l'ebollizione per circa 6 ore, poi si travasa in una boccia separatrice eliminando i cristalli di cloruro potassico che possono essersi separati. Si raccoglie a parte lo strato galleggiante di cianuro di benzile e lo si distilla. Passa dapprima l'alcol acquoso, poi un po' di cloruro di benzile inalterato; la porzione che distilla fra 195° e 240° si rettifica, preferibilmente nel vuoto: bolle a $201,7^\circ$ alla pressione ordinaria, a 112° sotto 15 mm. Rimane come residuo prodotto resinoso che va versato dal palloncino quando è ancora caldo.

378. Alcol feniletilico

L'alcol beta-feniletilico $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, vale a dire il benzilcarbinolo, si prepara con la reazione di Barbier e Grignard facendo agire il cloruro od il bromuro di fenilmagnesio sopra la cloridrina etilenica oppure sull'ossido di etilene:

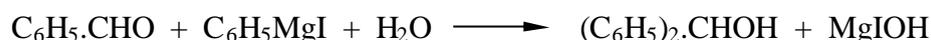


Si prepara dapprima il cloruro di fenilmagnesio riscaldando in un'autoclave munita di agitatore 10 g di magnesio con 40 g di monoclorobenzene; si porta la temperatura a $160^\circ\text{-}165^\circ$ che si mantiene per

3 ore. La pressione sale all'inizio a 2,5 atmosfere, poi diminuisce. Il prodotto della reazione che si presenta come una polvere giallo chiara ed è costituito dal cloruro di fenilmagnesio si scioglie in benzene e si addiziona successivamente, raffreddando con ghiaccio, di una soluzione di 12 g di ossido di etilene nel benzene e si lascia reagire per almeno 12 ore. Si elimina poi il benzene per distillazione, si riprende il residuo con acido solforico, si separa l'olio formatosi e lo si rettifica nel vuoto; la frazione principale passa a 93°-95° sotto 5 mm. ed è formata da alcol feniletico accompagnato da un po' di difenile. Lo si scioglie in benzene, vi si aggiunge del cloruro di calcio solido, si lascia in riposo per 24 ore, si filtra il prodotto cristallino formatosi e lo si decompone con acqua; si estrae poi l'alcol feniletico con toluene, si distilla il toluene e rettifica il residuo nel vuoto. Bolle a 81° sotto 3 mm.

379. Benzidrola

I. Il benzidrola o difenilcarbinolo $(C_6H_5)_2.CHOH$ si ottiene per azione del ioduro di fenilmagnesio sopra l'aldeide benzoica:

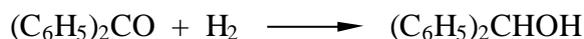


In un pallone unito ad un refrigerante verticale si introducono 2,4 g di magnesio limatura, 20,4 g di monoiodobenzene, 40 cm³ di etere anidro e qualche cristallino di iodio; si riscalda dolcemente, ma se la reazione avviene con troppa energia si raffredda convenientemente il pallone. Si osserva dapprima la produzione di alcuni fiocchi bianchi dovuti all'azione del magnesio sull'umidità apportata dalle sostanze reagenti, ma poi essi spariscono e dopo 2-3 ore il magnesio è quasi totalmente passato in soluzione formando bromuro di fenilmagnesio:



Si lascia raffreddare e si aggiunge una soluzione di 10,6 g di aldeide benzoica distillata di recente in 30 cm³ di etere e si agita fortemente raffreddando con ghiaccio. Prende origine il prodotto di addizione $C_6H_5C(C_6H_5.CHO.MgI)$ solido; si aggiungono del ghiaccio pesto e poi 30 cm³ di acido cloridrico al 50%, che decompone il prodotto di addizione. Si separa lo strato eterico, lo si lava con una soluzione di bisolfito sodico per allontanare l'aldeide benzoica inalterata, poi si distilla l'etere e si purifica il benzidrola rimasto nel pallone facendolo cristallizzare dalla ligroina. Forma cristalli incolori fondenti a 68°.

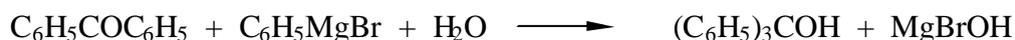
II. Lo si ottiene con resa migliore riducendo con polvere di zinco il benzofenone:



sciolto in alcol addizionato di soda caustica.

380. Trifenilcarbinolo

Il trifenilcarbinolo $(C_6H_5)_3COH$ si ottiene facendo reagire il bromuro di fenilmagnesio sopra il benzofenone:



Il bromuro di fenilmagnesio preparato procedendo come è detto al n. precedente per il ioduro di fenilmagnesio, viene addizionato di una soluzione di 9,1 g di benzofenone in 25 g di etere anidro, che va introdotta goccia a goccia per evitare una reazione troppo energica; il liquido si colora in rosso chiaro poi intorbida per separazione del prodotto di addizione; si riscalda per circa un'ora su bagno maria, si lascia raffreddare ed al prodotto pastoso si aggiungono dei pezzi di ghiaccio e

dell'acido solforico diluito. Dopo una buona agitazione si sottopone tutto alla distillazione in corrente di vapore che allontana l'etere e le sostanze formatesi per reazioni secondarie (benzene, difenile); il residuo formato dal trifenilcarbinolo si raccoglie, si asciuga e si fa cristallizzare dall'alcol bollente. Forma cristalli esagonali bianchi, che fondono a 162°.

381. Auramina

L'auramina $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{:C:NH.HCl}$ è il cloridrato della tetrametil-p,p'-diaminobenzofenonimide o si prepara riscaldando il tetrametildiamminobenzofenone (vedi n. 401) con cloruro ammonico e cloruro di zinco anidro :



Si trituranò in un mortaio ad es. 25 g di ciascuno dei prodotti indicati; la miscela intima è poi introdotta in un vasetto di terracotta immerso in bagno di olio minerale e riscaldata a 150°-160° per 4-5 ore; la miscela fonde poco a poco diventando gialla. Quando un piccolo campione della massa fusa si scioglie completamente in acqua calda si lascia raffreddare, si toglie il prodotto duro, lo si polverizza; la polvere è lavata più volte con poca acqua fredda acidificata con acido cloridrico per allontanare il cloruro di zinco e quello di ammonio. Il residuo è lasciato digerire a 60°-65° (non oltre) con acqua colorante e dopo filtrazione del fenone inalterato si aggiunge al filtrato del sale da cucina; il colorante depone come polvere gialla che si raccoglie e si fa seccare all'aria.

382. Fucsina

Il colorante fucsina $\text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2.\text{CH}_3):\text{C}_6\text{H}_4\text{:NH}_2\text{Cl}$ (cloruro di p-rosanilina) può essere ottenuto nel modo seguente. Si mescolano 14 g di anilina e 80 g di toluidina commerciale (olio di anilina per rosso costituito da circa 64% di orto e 36% di p-toluidina) e si tratta la miscela posta in un bagno di olio minerale con 67 g di acido cloridrico commerciale; dopo aver riscaldato per qualche tempo a 130°, la miscela dei cloridrati viene addizionata ancora di 6 g di anilina, di 26 g di toluidina commerciale e di 55 g di nitrobenzene. Dopo aver riscaldato per qualche tempo a 100° si chiude il pallone con un tappo attraversato da un tubo a collo di oca che si unisce ad un refrigerante ad aria (tubo di vetro lungo circa 1 m.) e si porta la temperatura a 180°, mantenendovela per 3-4 ore, sino a che un po' del prodotto prelevato con un bastoncino di vetro appare tutto solido per raffreddamento. Si sottopone allora il contenuto del pallone alla distillazione in corrente di vapore per allontanare i prodotti che non hanno reagito, si aggiunge al residuo dell'acqua bollente, dell'acido cloridrico concentrato sino a reazione acida e poi 25-30 g di sale da cucina, facendo bollire per 15-20 minuti. La soluzione acquosa è separata dal prodotto rimasto insolubile che raffreddandosi diventa duro e colorato in verde. Lo si riduce in polvere, lo si fa bollire con 500 cm³ di acqua addizionata di 12 cm³ di acido cloridrico, si filtra si lascia raffreddare a 60°, si torna a filtrare un po' di sostanza colorata in violetto che si è separata, si satura la soluzione con sale e si lascia in riposo. La fucsina si separa poco a poco; viene fatta cristallizzare dall'acqua contenente un po' di acido cloridrico, ottenuto dei cristalli brillanti con riflessi metallici.

383. Verde malachite

Questo colorante, la cui base ha la formula $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]:\text{C}_6\text{H}_4\text{:N}(\text{CH}_3)_2$, è messo in commercio allo stato di ossalato o di cloridrato doppio con il cloruro di zinco. Si riscaldano a 100° per 12-18 ore in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 35 g di dimetilanilina e 14 g di aldeide benzoica con 35 g di acido cloridrico concentrato; quando non si percepisce più l'odore di mandorle amare tipico della benzaldeide si aggiunge della soda caustica sino a reazione e si distilla in corrente di vapore per eliminare l'eccesso di dimetilanilina; la leucobase del verde malachite che

rimane come residuo viene raccolta, polverizzata, lavata sino a scomparsa della reazione alcalina, essiccata a 100° e pesata.

Successivamente viene trasformata in colorante per ossidazione con biossido di piombo ed acido cloridrico in presenza di acido acetico. Per ogni g di leucobase secca occorrono 7 grammi di biossido di piombo puro, una quantità di acido cloridrico eguale a g 2,7 di HCl e 4 g di acido acetico glaciale (13 g di acido al 30%).

La leucobase è posta in una capsula di porcellana e addizionata della quantità necessaria di acido acetico e di acido cloridrico; si aggiungono 250-300 cm³ di acqua e si raffredda con ghiaccio; agitando vigorosamente si introduce la quantità calcolata di biossido di piombo impastato con 6 p. di acqua. Si continua a rimescolare per circa due ore, poi si filtra, sia aggiunge al filtrato del solfato di sodio per precipitare il piombo passato in soluzione, si torna a filtrare e si alcalinizza con carbonato sodico. La base colorata precipitata è sciolta in 3-4 volte il suo peso di acqua e addizionata di acido ossalico in ragione di circa g 0,6 per ogni g della base colorata; si riscalda alla ebollizione, poi si filtra a caldo e si lascia raffreddare molto lentamente. La cristallizzazione non avviene bene quando si lavora con piccole quantità di verde malachite.

384. Violetto di metile

La marca B di questo colorante, che è il cloruro della pentametil-pararosanilina, si prepara ad esempio introducendo in un pallone 875 g di sale da cucina e 50 g di solfato di rame entrambi polverizzati finemente, 40 g di fenolo e 10 cm³ di acqua e poi, dopo aver ben agitato, 100 g di dimetilanilina; la miscela si riscalda per 8 ore a 55°. Si versa il prodotto della reazione in una capsula di porcellana e quando si è solidificato lo si polverizza e vi si aggiunge poco a poco 3 L di acqua bollente addizionata di latte di calce proveniente da 40 g di calce viva e 200 cm³ di acqua. Si riscalda alla ebollizione per qualche tempo e poi si separa per decantazione la soluzione limpida che contiene il sale ed il fenato di calcio e di raccoglie su di un filtro il residuo formato dal violetto di metile, da ossido di rame e da solfato di calcio. Lo si fa bollire con acido solforico diluito, si aggiunge del solfato di sodio, si raccoglie il colorante precipitato, che dopo lavaggio è nuovamente sciolto in poca acqua bollente e riprecipitato con sale.

385. Aldeide benzoica

I. L'aldeide benzoica o benzaldeide C₆H₅.CHO è costituente principale dell'essenza di mandorle amare e proviene dalla idrolisi del glucoside amigdalina che esse contengono. Per l'estrazione di questo olio essenziale si parte dai panelli rimasti dopo l'estrazione per spremitura dell'olio presente nei semi di mandorle amare, di pesca, di ciliegia, ecc. Tali panelli sono sfarinati, spappolati in circa 10 volte il loro peso di acqua riscaldata a 50°-60° e lasciati in riposo per 24 ore affinché il fermento emulsina eserciti la sua azione sull'amigdalina. Si distilla in seguito in corrente di vapore facendo circolare nel refrigerante una abbondante corrente di acqua fredda; in tal modo anche l'acido cianidrico proveniente dall'amigdalina si condensa. Quando il distillato è inodore si interrompe la distillazione, si separa per decantazione l'essenza che galleggia sull'acqua, la si lava con un po' di latte di calce e di soluzione di solfato ferroso e la si rettifica nuovamente per distillazione in corrente di vapore. Si può anche dopo la separazione dell'essenza dall'acqua trattarla con una soluzione di bisolfito sodico aggiungendo un po' di acqua se il prodotto bisolfiteo di addizione tende a separarsi allo stato solido; si filtra e si addiziona il filtrato di carbonato sodico sino a leggera alcalinità. L'aldeide è poi isolata per distillazione in corrente di vapore.

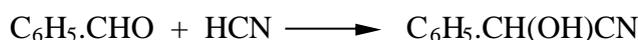
II. Per via sintetica l'aldeide benzoica è ottenuta ossidando con nitrato di rame il cloruro di benzile (metodo Lauth e Grimaux):



In un pallone da 1 L unito ad un refrigerante a ricadere si riscaldano per circa 8 ore alla ebollizione 50 g di cloruro di benzile con 40 g di nitrato di rame e 250 cm³ di acqua sino a che l'olio che galleggia sul liquido acquoso è privo di cloro o ne contiene solo più tracce (alcune gocce sono riscaldate in un tubo da saggio con un piccolo pezzo di sodio metallico; dopo soluzione in acqua, filtrazione e acidificazione con acido nitrico diluito, non si deve avere precipitato bianco di cloruro di argento o solo un leggero intorbidamento per addizione di nitrato di argento). A causa della facile ossidabilità dell'aldeide benzoica conviene far passare nell'apparecchio una lenta corrente di anidride carbonica od almeno chiudere l'estremità superiore del refrigerante con un piccolo tampone di ovatta. Quando la reazione è terminata si lascia raffreddare, si travasa il liquido in una boccia separatrice e lo si estrae più volte con etere; gli estratti eteri sono riuniti, distillati su bagno maria per recuperare il solvente ed il residuo è purificato passando per il prodotto di addizione che la benzaldeide forma con il bisolfito sodico. A tale scopo si agita in recipiente chiuso il residuo con 3-4 volte il suo volume di bisolfito sodico al 40%; la miscela si riscalda e si trasforma in una poltiglia cristallina per formazione del composto C₆H₅CHO.NaHSO₃.1,5 H₂O. Dopo qualche ora di riposo, si filtra alla pompa, si lava il prodotto prima con un po' di acqua, poi con alcol e successivamente lo si decompone con acido solforico diluito. L'aldeide benzoica messa in libertà viene estratta con etere; la soluzione eterea è asciugata su solfato di sodio anidro e poi distillata prima su bagno maria per recuperare il solvente, poi a fuoco diretto per purificare l'aldeide, la quale bolle a 179°. La resa è debole a causa delle predite per ossidazione dell'aldeide.

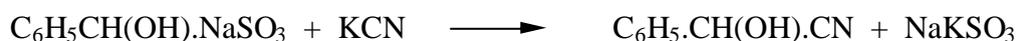
386. Benzaldeidecianidrina

I. La cianidrina dell'aldeide benzoica C₆H₅.CH(OH)CN, che è il nitrile dell'acido mandelico, si ottiene per fissazione di acido cianidrico sulla benzaldeide:



Si introducono in un pallone 10 g di aldeide benzoica distillate di fresco e 7 g di cianuro potassico polverizzato, poi, raffreddando con ghiaccio, si lasciano cadere goccia a goccia 10 g di acido cloridrico concentrato. Si lascia in riposo per circa un'ora sempre tenendo bassa la temperatura affinché il nitrile non si saponifichi in mandelato ammonico, poi si versa il prodotto della reazione in circa 5 volte il suo volume di acqua e si isola il liquido oleoso che si è separato.

II. Si può altresì decomporre con cianuro potassico il prodotto di addizione che l'aldeide benzoica forma con il bisolfito sodico:



Ad es. 15 g di benzaldeide distillata di fresco si agitano con 50 g di bisolfito sodico al 40%, si raccoglie il prodotto cristallino, lo si lava con poca acqua e dopo averlo spappolato in un po' di questa lo si addiziona di 12 g di cianuro potassico sciolti in 20 cm³ di acqua; si agita, si lascia in riposo ed infine si separa lo strato oleoso formato dalla cianidrina.

387. Benzoino

Questo composto della formula C₆H₅CO.CHOH.C₆H₅ proviene dalla condensazione di due molecole di aldeide benzoica:



In un pallone unite ad un refrigerante a ricadere si riscaldano su bagno maria per circa un'ora 10 g di aldeide benzoica con 2 g di cianuro potassico, 20 g di alcol ed altrettanto di acqua; per

raffreddamento il benzoino si depona allo stato di poltiglia cristallina, che si raccoglie alla pompa, si lava con un po' di alcol freddo e si fa cristallizzare dall'alcol bollente. Fonde a 132°-133°.

388. Aldeide fenilacetica

L'aldeide fenilacetica o alfa-toluica $C_6H_5.CH_2.CHO$ può venir ottenuta facendo passare su ossido di torio riscaldato a 300° una miscela di vapori di acido formico e di acido fenilacetico; il prodotto della reazione condensato per raffreddamento viene neutralizzato e l'aldeide è separata per distillazione in corrente di vapore o passando per la sua combinazione bisolfitica.

389. Aldeide cinnamica

I. L'aldeide cinnamica $C_6H_5.CH:CH.CHO$ o fenilacrilica è il costituente principale dell'essenza di cannella, da cui può essere ricavata provocando la formazione della combinazione bisolfitica. A tale scopo si sciolgono 100 cm³ di essenza in 300 cm³ di alcol di 95°, si aggiungono 200 cm³ di soluzione di bisolfito sodico al 40% e si agita; il precipitato cristallino è raccolto alla pompa, lavato con un po' di acqua fredda, poi decomposto con acido solforico diluito. Per estrazione con etere o per distillazione in corrente di vapore l'aldeide viene isolata allo stato di purezza sufficientemente elevato.

II. L'aldeide cinnamica sintetica è ottenuta condensando l'aldeide benzoica con l'aldeide acetica in presenza di soda caustica:



In una soluzione raffreddata sotto i 10° di 10 g di aldeide benzoica distillata di recente e di 10 g di aldeide acetica in 25 cm³ di alcol si fanno colare poco a poco agitando 20 g di soluzione di soda caustica al 30% anch'essa raffreddata; si agita evitando con una refrigerazione che la temperatura sorpassi i 10°. Il liquido dapprima intorbida, poi diventa limpido; lo si versa allora in acqua e si estrae l'aldeide cinnamica mediante etere. Il prodotto si rettifica per distillazione nel vuoto; bolle a 120°-125° sotto 11 mm.

390. Aldeide salicilica

I. L'aldeide salicilica $C_6H_4.OH.CHO$ od o-ossibenzoica si prepara con il metodo di Tiemann e Reimer facendo agire cloroformio sopra una soluzione alcalina di fenolo:



In un pallone della capacità di 500 cm³ unito ad un refrigerante a ricadere e posto sopra un bagno maria si introducono 50 g di fenolo cristallizzato ed una soluzione di 100 g di soda caustica in 160 cm³; si riscalda a 50°-60° e dall'alto del refrigerante si versano a piccole porzioni ben distanziate 75 g di cloroformio.

Quando questo è stato tutto versato e la reazione si è calmata, si porta il liquido colorato in rosso alla ebollizione che si mantiene per circa mezz'ora, poi sostituendo il refrigerante a ricadere con uno discendente si distilla l'eccesso di cloroformio. In seguito si acidifica con acido solforico diluito e si distilla in corrente di vapore sino a che essa non trascina più alcune gocce oleose. Il distillato acquoso si estrae ripetutamente con etere; gli estratti eteri sono riuniti e ridotti per distillazione a piccolo volume; si aggiunge una soluzione di bisolfito sodico a 30°Bè, si sbatte energicamente, si filtra alla pompa il precipitato cristallino costituito dalla combinazione bisolfitica dell'aldeide salicilica, lo si lava con un po' di acqua fredda e dopo decomposizione a caldo con acido solforico diluito si torna ad estrarre con etere. La soluzione eterea, asciugata su cloruro di calcio fuso, viene distillata su bagno maria; l'aldeide salicilica è poi rettificata. Bolle a 167°.

Nella reazione fra il fenolo ed il cloroformio prende origine anche una certa quantità dell'aldeide p-ossibenzoica, la quale non è distillabile in corrente di vapore. Onde recuperarla il residuo della distillazione è filtrato su un filtro ben bagnato con acqua, poi è agitato con una soluzione concentrata di bisolfito sodico; dal prodotto di addizione si libera poi l'aldeide nel solito modo.

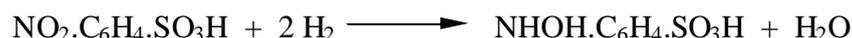
391. Aldeide anisica

L'aldeide anisica $C_6H_4.O.CH_3.CO.H$ o p-metossibenzaldeide si ottiene per ossidazione dell'anello mediante la miscela solfocromica oppure per trattamento con acido nitrico. Si introducono in un pallone 10 g di anetolo e 20 g di acido acetico glaciale e vi si fanno colare, molto lentamente a causa della reazione tumultuosa che si produce, 35 g di acido nitrico a 14°Bè. Quando la reazione si è calmata la si completa riscaldando per circa mezz'ora a 80°. Si neutralizza poi con carbonato sodico e si isola l'aldeide per distillazione in corrente di vapore. Il distillato si esaurisce con etere; per evaporazione della soluzione eterea si ottiene l'aldeide anisica, il liquido giallognolo, dall'odore dei fiori di biancospino, bollente a 247°. Si ossida facilmente per cui si preferisce metterla in commercio allo stato di combinazione bisolfitica, assai più stabile.

392. Vanillina

I. La 3 metossi-4 ossibenzaldeide o vanillina $C_6H_5(OCH_3)OH.CHO$ può venir ottenuta dall'isoeugenolo (vedi n. 363) per acetilazione seguita da ossidazione; l'acetilazione blocca il gruppo ossidrilico dell'isoeugenolo impedendone l'ossidazione. Si prendono 40 g di isoeugenolo e si riscaldano lentamente a 130° con 28,8 p. di anidride acetica e 5 g di acetato sodico anidro; l'acido acetico che distilla viene eventualmente raccolto. Dopo raffreddamento a 70° si travasa in 200 cm³ di acqua fredda agitando; l'isoeugenolo acetilato precipita. Lo si raccoglie, lo si lava con acqua e lo si ossida con una miscela solfocromica a 74°-75°. L'acetilvanillina formatasi è estratta ripetutamente con benzene; i vari estratti sono riuniti e dopo l'eliminazione del solvente si estrae l'acetilvanillina con bisolfito sodico al 30%. La soluzione del composto bisolfitico è addizionata della quantità necessaria di carbonato sodico per trasformare il bisolfito di sodio in solfito e liberare l'acetilvanillina. Questa è raccolta, lavata, sciolta in alcol e riscaldata alla ebollizione in apparecchio a ricadere con potassa caustica. A saponificazione terminata si distilla l'alcol, si acidifica il residuo con acido solforico diluito; la vanillina separatasi è raccolta, lavata con poca acqua ed asciugata. La si purifica per ricristallizzazione dall'alcol.

II. Secondo il procedimento Geigy si adoperano come materia prima il guaiacolo, la formaldeide e l'acido fenilidrossilamminsolfonico. Questo viene preparato nel modo seguente: 15 g di nitrobenzene sono solfonati a 120°-130° con 45 g di acido solforico fumante e l'acido meta-nitrobenzensolfonico è versato in 600 cm³ di acqua fredda. Si aggiungono allora 10 g di guaiacolo e 8 g di aldeide formica al 40% e poi a poco a poco 25 g di limatura di ferro; l'acidità apportata dal bagno di solfonazione è sufficiente per trasformare l'acido m-nitrobenzensolfonico in acido fenilidrossilamminsolfonico:



Il quale reagisce immediatamente con il guaiacolo e l'aldeide formica formando vanillina ed acido metanilico:



L'acido metanilico reagisce però con la vanillina formando una combinazione benzilidenica (base di Schiff):



sdoppiabile nei suoi costituenti per idrolisi provocata da un acido. Tale base è un liquido oleoso che si separa dopo riposo; il liquido acquoso residuo contiene della vanillina non combinata che si recupera per estrazione con etere. Il liquido oleoso è sciolto in acetato sodico al 10% (fornisce acido acetico) e la vanillina messa in libertà si estrae con etere; l'estrazione etero è unito al precedente e dopo evaporazione del solvente si recupera la vanillina estraendo il residuo con bisolfito sodico al 30%. La combinazione bisolfitica è poi decomposta nel modo indicato in **I**.

393. Eliotropia

L'eliotropina o piperonalio è l'etere metilenico dell'aldeide protocatechica. Si prepara partendo dal safrolo, fenolo non saturo isolato dall'olio di canfora. Il safrolo è trasformato nell'isosafrolo riscaldandone su bagno maria per 24 ore in apparecchio a ricadere 100 g con 250 g di potassa caustica e 500 cm³ di alcol; si aggiunge con eccesso di acqua, si distilla l'alcol, si estrae con etere e l'isosafrolo rettificato si ossida con la miscela solfocromica impiegando per 50 g di acido solforico concentrato e 800 cm³ di acqua. La miscela ossidante va versata goccia a goccia sotto agitazione e raffreddando. L'eliotropina formatasi si estrae poi con etere e si purifica passando per la combinazione bisolfitica.

394. Benzofenone

I. Il difenilchetone o-benzofenone (C₆H₅)₂CO si ottiene per distillazione secca del benzoato di calcio:



Il benzoato di calcio secco è introdotto in una storta di ferro che si unisce ad un refrigerante discendente e si riscalda rapidamente al rosso. Si sviluppano dei prodotti gassosi e si condensa un liquido bruno formato da benzene, benzofenone ed altre sostanze. Quando il distillato diventa molto bruno e vischioso si interrompe il riscaldamento, si asciuga il distillato su cloruro di calcio fuso e lo si sottopone alla distillazione frazionata, raccogliendo da parte la frazione che passa fra 250° e 310°, la quale è la più ricca in benzofenone. Per raffreddamento solidifica; se eventualmente rimane in stato di sopraffusione se ne provoca la cristallizzazione aggiungendo un piccolo cristallo del prodotto che fa da "germe". Si fa poi ricristallizzare dall'etere di petrolio. I cristalli prismatici monoclini fondono a 26° ma poco a poco si trasformano in una modificazione stabile che si presenta in cristalli rombici fondenti a 48°.

II. Può venir ottenuto altresì condensando il cloruro di benzoile con benzene in presenza di cloruro di alluminio:



Si fa una miscela di 30 g di cloruro di benzoile, 30 g di benzene e 150 g di solfuro di carbonio e si aggiungono poco a poco 30 g di cloruro di alluminio anidro, mantenendo bassa la temperatura; si lascia in riposo per qualche ora, poi si versa su ghiaccio pesto. Il prodotto è raccolto, lavato con acido cloridrico e poi distillato.

395. Benzofenonossima

La benzofenonossima o difenilchetossima (C₆H₅)₂C:NOH è ottenuta sciogliendo ad es. 10 g di benzofenone in 100 cm³ di alcol di 90°, aggiungendo una soluzione di 12 g di cloridrato di

idrossilamina in 50 cm³ di acqua e poi 20 g di soda caustica sciolti in 30 cm³ di acqua. La miscela si riscalda per circa un'ora in un pallone unito ad un refrigerante discendente, poi è versata in 500 cm³ di acqua acidificata con acido solforico diluito. La benzofenonossima si deposita in cristalli, i quali sono raccolti dopo qualche ora, lavati con acqua e dopo asciugamento all'aria fatti ricristallizzare dall'etere. Fondono a 143°-144°.

396. Acetofenone

L'acetofenone C₆H₅.CO.CH₃ a cui si dà anche il nome di acetilbenzene ed è usato in medicina con il nome di "ipnone" si prepara con la reazione di Friedel e Crafts per azione del cloruro di acetile sul benzene in presenza di cloruro di alluminio:



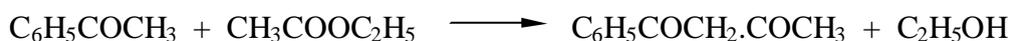
In un pallone immerse in un bagno di acqua corrente si introducono 30 g di benzene anidro e 15 g di cloruro di alluminio fuso polverizzato; si aggiungono poco a poco agitando rapidamente 8 g di cloruro di acetile, evitando che la temperatura si innalzi. Quando tutto il cloruro di acetile è stato introdotto e non si sviluppa più acido cloridrico, si versa il prodotto della reazione su ghiaccio pesto addizionato di un po' di acido cloridrico; si separa poi lo strato oleoso galleggiante, lo si lava con acqua, poi con una soluzione diluita di carbonato sodico e dopo averlo asciugato su cloruro di calcio fuso su rettifica. Bolle a 202° (a 80°-82° sotto 15 mm.); per raffreddamento solidifica in cristalli fondenti a 20°.

397. Metil-para-tolilchetone

Il metil-para-tolilchetone CH₃.C₆H₄.CO.CH₃ o p-cresilchetone si prepara in modo analogo all'acetofenone sostituendo il benzene con toluene; il liquido incolore, bollente a 119°-120° sotto 25 mm., il cui odore ricorda quello della cumarina.

398. Benzilacetone

Il benzilacetone C₆H₅CO.CH₂.COCH₃ si ottiene per condensazione dell'acetato di etile con acetofenone in presenza di etilato sodico:



In un Pallone da 250 cm³ che si raffredda per immersione in acqua, si introducono 12 g di etilato sodico in polvere fina e 35 g di acetato di etile anidro; si agita e si aggiungono 20 g di acetofenone; si depongono quasi subito dei cristalli di benzilacetone sodico, la cui deposizione si completa aggiungendo 50 cm³ di etere e lasciando in riposo per alcune ore. Si raccoglie il prodotto cristallino sopra un filtro, lo si lava con etere sino a che questo filtra incolore, poi dopo essiccamento all'aria, lo si scioglie in acqua fredda e lo si addiziona di acido acetico sino a reazione nettamente acida. Il benzilacetone si depone in cristalli incolori che si fanno ricristallizzare dall'alcol. Fonde a 60°.

399. Benzilacetone

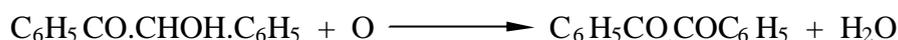
Il benzilacetone C₆H₅CO.CH₂.COCH₃ si ottiene per condensazione dell'acetato di etile con acetofenone in presenza di etilato sodico:



In un Pallone da 250 cm³ che si raffredda per immersione in acqua, si introducono 12 g di etilato sodico in polvere fina e 35 g di acetato di etile anidro; si agita e si aggiungono 20 g di acetofenone; si depongono quasi subito dei cristalli di benzoilacetone sodico, la cui deposizione si completa aggiungendo 50 cm³ di etere e lasciando in riposo per alcune ore. Si raccoglie il prodotto cristallino sopra un filtro, lo si lava con etere sino a che questo filtra incolore, poi dopo essiccamento all'aria, lo si scioglie in acqua fredda e lo si addiziona di acido acetico sino a reazione nettamente acida. Il benzoilacetone si depone in cristalli incolori che si fanno ricristallizzare dall'alcol. Fonde a 60°.

400. Benzile

Il benzile $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ chiamato anche difenildichetone o di-benzoile, viene ottenuto ossidando il benzoino con acido nitrico; la reazione può essere rappresentata dalla equazione seguente:



Si riscaldano per circa due ore su bagno maria 20 g di benzoino con 40 g di acido nitrico concentrato, agitando con cura; con viva reazione il benzoino si trasforma in un olio giallastro. Quando l'ossidazione è terminata (una goccia del liquido oleoso solidificata per aggiunta di acqua e sciolta in alcol non deve più ridurre a caldo il reattivo di Feeling) si versa in acqua fredda, si raccoglie la massa cristallina di benzile, la si lava con acqua e la si scioglie in alcol caldo; per raffreddamento si ottengono dei prismi gialli che fondono a 95°.

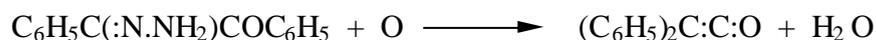
401. Tetrametildiamminobenzofenone

I. Il tetrametil-p-p'-diamminobenzofenone $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ più noto sotto il nome di "chetone di Michler" può essere preparato riscaldando su bagno maria in un apparecchio a ricadere per almeno due ore una miscela di 100 g di dimetilaminobenzanilide, 180 g di dimetilaminilina e 100 g di tricloruro di fosforo; il prodotto bruno giallastro a riflessi metallici che si è formato si addiziona di soda caustica sino a reazione alcalina e si assoggetta alla distillazione in corrente di vapore per privarlo della dimetilaminilina inalterata. Il residuo rossastro viene lavato in acqua e sciolto a 60°-70° in mezzo litro di acqua addizionata di 50 g di acido cloridrico; la soluzione colorata in rosso giallastro si decolora ben presto ed è allora neutralizzata con soda caustica diluita. Il chetone di Michler precipita allo stato cristallino; lo si purifica per cristallizzazione dall'alcol o dall'etere. Forma squamette incolori lucenti, che fondono a 172°.

II. Può venir preparato dall'auramina (vedi n. 381) per semplice bollitura con acqua acidificata con acido cloridrico; l'auramina si scinde nel chetone di Michler e in cloruro ammonico. Dalla soluzione acida il chetone si separa per neutralizzazione con soda caustica.

402. Difenilcetene

Il difenilcetene $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{O}$ viene preparato ossidando a caldo il benzilmonoidrazone con ossido giallo di mercurio; la reazione può venir rappresentata con la equazione:



Si ha formazione intermedia di azibenzile. Si ottiene un liquido oleoso giallognolo che si purifica per distillazione nel vuoto (sotto 12 mm. bolle a 146°); per raffreddamento prolungato forma cristalli gialli.

403. Acido benzoico

I. L'acido benzoico $C_6H_5.COOH$ può essere ottenuto dall'acido ippurico (vedi n. 421) ottenuto artificialmente o ricavato dalle urine degli animali erbivori; per idrolisi provocata dalla fermentazione putrida o per azione di acidi diluiti l'acido ippurico si scinde in glicocola ed in acido benzoico. Si può ottenere l'acido benzoico partendo direttamente dalle urine. A tale scopo esse sono lasciate fermentare spontaneamente per alcuni giorni in un recipiente aperto tenuto in un luogo piuttosto caldo, poi vengono concentrate sino a piccolo volume e successivamente addizionate di un leggero eccesso di calce spenta mentre sono ancora calde. Dopo filtrazione si decompone il liquido limpido, il quale contiene il benzoato di calcio, con un leggero eccesso di acido cloridrico. L'acido benzoico si separa; viene raccolto, purificato per cristallizzazione dall'acqua o per sublimazione. Quando lo si ricristallizza dall'acqua conviene far bollire la soluzione con un po' di nero animale onde avere un prodotto di bel colore bianco. La sublimazione si compie invece ponendolo in una capsula di porcellana a cui si sovrappone un cono di carta resistente che si unisce al bordo del recipiente mediante listarelle di carta incollata; riscaldando a temperatura prossima al punto di ebollizione (250°) l'acido benzoico sublima raccogliendosi sulle pareti del cono di carta.

II. Sinteticamente lo si ottiene per ossidazione del toluene:



In un pallone della capacità di un L si fanno sciogliere riscaldando a $60^\circ-70^\circ$ 15 g di permanganato di potassio in 500 cm^3 di acqua addizionata di 15 g di acido acetico a $8^\circ B^\circ$; alla soluzione si aggiunge poco a poco sotto forte agitazione una pasta preparata al momento con 30 g di carbonato di calcio precipitato (oppure creta lavata) e 10 g di toluene. L'introduzione della pasta deve durare circa mezz'ora e la temperatura va mantenuta non oltre 70° . Alla fine si riscalda alla ebollizione per una trentina di minuti, poi si distrugge il permanganato eccedente mediante aggiunta della quantità necessaria di bisolfito sodico. Si filtra a caldo, si acidifica con acido cloridrico la soluzione limpida, si lascia raffreddare e si raccoglie in seguito l'acido benzoico che è cristallizzato, depurandolo nel modo indicato in I.

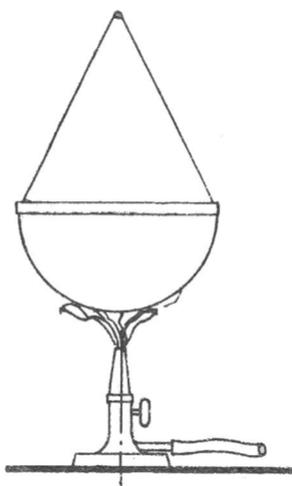


Fig. 7. — Sublimazione dell'acido benzoico.

La creta serve a suddividere il toluene facilitandone l'ossidazione ed in pari tempo salifica l'acido benzoico man mano che si forma. La resa però è molto bassa.

III. Una resa migliore si ottiene per idrolisi del benzotricloruro (vedi n. 244):



In un Pallone da 500 cm³ si riscaldano a 60°-70° per qualche ora 50 g di benzotricloruro, 30 g di calca spenta spappolata in circa 200 cm³ di acqua e 2 g di limatura di ferro, la quale favorisce l'idrolisi; si invia poi nel liquido una corrente di aria per ossidare l'aldeide benzoica che si è formata per idrolisi parziale nel mentre si riscalda alla ebollizione. Quando l'odore caratteristico di questa aldeide è scomparso si filtra a caldo; il filtrato si decompone con acido cloridrico e l'acido benzoico separatosi si purifica nel modo descritto in I. L'acido benzoico così ottenuto contiene delle piccole quantità di acido clorobenzoico.

404. Benzoato di ammonio

Il benzoato di ammonio C₆H₅.COONH₄ si prepara sciogliendo 100 g di acido benzoico in un leggero eccesso di ammoniaca d 0,925 (circa 90 g) riscaldando leggermente; si lascia poi cristallizzare. Si ottengono cristalli aghiformi, assai solubili in acqua, esposti all'aria perdono ammoniaca.

405. Benzoato di calcio

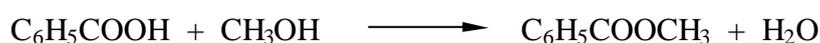
Il benzoato di calcio (C₆H₅COO)₂Ca.4H₂O si ottiene preparando un latte di calce partendo da circa 25 g di una buona calce viva e 500 cm³ di acqua e riscaldando alla ebollizione si aggiungono 100 g di acido benzoico; quando questo si è sciolto si filtra e si fa concentrare il filtrato sino a piccolo volume. Per raffreddamento il benzoato di calcio si depone in cristalli incolori efflorescenti.

406. Benzoato di sodio

Il benzoato di sodio C₆H₅COONa si prepara spappolando l'acido benzoico in un po' di acqua calda ed aggiungendo una soluzione di soda caustica a 38°Bè sino a neutralizzazione; si concentra poi sino a pellicola e si lascia cristallizzare. Cristallizza con una molecola di acqua ed è efflorescente; si conserva meglio allo stato anidro.

407. Benzoato di metile

L'esterificazione dell'acido benzoico con l'alcol metilico si compie in presenza di acido solforico .



In un Pallone da 500 cm³ unito ad un refrigerante a ricadere e posto sopra un bagno maria si fanno bollire per circa 4 ore 50 g di acido benzoico, 120 g di alcol metilico e 10 cm³ di acido solforico concentrato; si distilla poi l'alcol che non ha reagito, si versa il liquido rimasto nel pallone in circa 200 cm³ di acqua, si neutralizza aggiungendo a piccole porzioni del carbonato di sodio secco. Il liquido oleoso separatosi viene raccolto, essiccato su cloruro di calcio fuso e distillato; bolle a 198,9°.

408. Benzoato di benzile

Il benzoato di benzile C₆H₅COO.CH₂C₆H₅ si ottiene condensando due molecole di aldeide benzoica in presenza di benzilato sodico:



Si fa reagire sino a soluzione completa 1 g di sodio metallico in 20 g di alcol benzilico, si riscalda il benzilato alcalino a 170° circa e lo si versa poco a poco in 50 g di aldeide benzoica riscaldata a

100°–120°, agitando con cura. La condensazione è esotermica. Si versa poi in acqua, si acidifica leggermente con acido acetico e si distilla in corrente di vapore l'alcol benzilico; il residuo contiene il benzoato di benzile che si isola per distillazione diretta. Bolle a 323° e solidifica in lamelle bianche fusibili a 21°.

409. Anidride benzoica

L'anidride benzoica (C₆H₅CO)₂O, che viene indicata anche con il nome di ossido di benzoile, si prepara riscaldando a 130°–140° una miscela equimolare di cloruro di benzoile e di benzoato sodico ben essiccato; il prodotto solido raffreddato viene polverizzato, lavato con una soluzione acquosa diluita di carbonato sodico ed il residuo, dopo essiccamento, si estrae con etere. La soluzione eterea per evaporazione del solvente abbandona l'anidride benzoica come polvere cristallina, bianca, fondente a 42°.

410. Acido orto-clorobenzoico

L'acido o-clorobenzoico C₆H₄Cl.COOH viene ottenuto ossidando l'o-clorotoluene con permanganato potassico:



In un pallone da 500 cm³ unito ad un refrigerante a ricadere e posto sopra un bagno maria si fanno bollire per circa 4 ore 50 g di acido benzoico, 120 g di alcol metilico e 10 cm³ di acido solforico concentrato; si distilla poi l'alcol che non ha reagito, si versa il liquido rimasto nel pallone in circa 200 cm³ di acqua, si neutralizza aggiungendo a piccole porzioni del carbonato di sodio secco. Il liquido oleoso separatosi viene raccolto, essiccato su cloruro di calcio fuso e distillato; bolle a 198,6°.

411. Acido meta-bromobenzoico

L'introduzione del bromo in posizione para nella molecola dell'acido benzoico si raggiunge per riscaldamento in tubo chiuso.

Si prende un tubo di vetro a pareti robuste lungo circa 50 cm chiuso ad una estremità e vi si introducono mediante un imbuto 6 g di acido benzoico, 8 g di bromo e 40 cm³ circa di acqua; lo si chiude poi per fusione alla soffieria e lo si scalda in bagno maria (stufa blindata) a 140°–150° per 10–12 ore. Dopo raffreddamento si apre il tubo con precauzione, si versa il contenuto in una capsula contenente dell'acqua e si fa bollire con circa 500 cm³ di acqua per circa un'ora onde eliminare l'acido benzoico inalterato; si sostituisce l'acqua man mano che evapora. Alla fine si aggiunge un pizzico di carbone animale e si filtra a caldo; l'acido m-bromobenzoico si depona per raffreddamento in cristalli aghiformi che si raccolgono e si fanno asciugare all'aria. Fonde a 155°.

412. Acido orto-iodobenzoico

L'acido o-iodobenzoico si prepara dall'acido antranilico per sostituzione del gruppo ammidico con l'iodio. Si prendono ad es. 48 g di questo acido (vedi n. 422) e si aggiungono di 130 cm³ di acido cloridrico e di 60 g di ghiaccio pesto; agitando si porta in soluzione in 600 cm³ di acqua e quando la temperatura è scesa sotto i 5° si aggiunge lentamente una soluzione di 25 g di nitrito sodico in 100 cm³ di acqua. Si ha così il diazo dell'acido antranilico :



La soluzione limpida viene addizionata di 73 g di ioduro potassico sciolti in 100 cm³ di acqua e riscaldata lentamente sino alla ebollizione; l'azoto si sviluppa e si forma poco a poco l'acido o-iodobenzoico C₆H₄I.COOH. Dopo alcune ore si lascia raffreddare e si estrae l'acido con etere; dalla soluzione eterea lo si ha in lunghi aghi fusibili a 162°.

413. Acido orto-iodossibenzoico

Questo composto C₆H₄(IO).COOH, chiamato anche acido iodosobenzoico, si ottiene per ossidazione dell'acido o-iodosobenzoico. Si sospende 18 g di acido iodobenzoico macinato in 25 cm³ di acido solforico concentrato e 150 cm³ di acqua; si riscalda a 85° circa e si aggiungono 21 g di bromato potassico per frazioni di mezzo g ciascuna, agitando continuamente. Si lasciano evacuare i vapori di bromo o meglio si fanno assorbire da una soluzione di soda caustica. Dopo qualche ora si lascia raffreddare, si filtra il precipitato di acido iodossibenzoico, lo si lava con acqua fredda e dopo essiccamento lo si lava con alcol per eliminare l'acido iodobenzoico non ossidato e la sostanza colorante che si è formata.

414. Acido o-nitrobenzoico

L'acido 1,2-nitrobenzoico C₆H₅.NO₂.COOH si ottiene ossidando l'o-nitrotoluene con la miscela solfocromica. Si introducono in un pallone 45 g di o-nitrotoluene e 360 g di acido solforico al 70%, si raffredda a 0° e si aggiungono 107 g di bicromato potassico macinato, il quale va introdotto a piccole porzioni durante 36 ore. Dopo 14-15 minuti dall'inizio della preparazione si aggiungono ancora altri 90 g di acido solforico concentrato, evitando un innalzamento della temperatura. Alla fine si aggiungono 250 cm³ di acqua ghiacciata, si lascia in riposo per 3-4 ore, poi si raccoglie il prodotto solido su un filtro, lo si lava con acido solforico al 5% e lo trasporta in un palloncino. Dopo aver eliminato l'o-nitrotoluene inalterato per distillazione in corrente di vapore si neutralizza con carbonato di sodio; si raccoglie l'o-nitrobenzoato sodico da cui per acidificazione con acido solforico diluito si ottiene l'acido o-nitrobenzoico. Questo è raccolto, lavato con poca acqua ed asciugato. Fonde a 145°.

415. Cloruro di benzoile

Il cloruro di benzoile C₆H₅COCl si ottiene facendo agire il pentacloruro di fosforo sopra l'acido benzoico:



In un pallone di vetro ben asciutto si introducono 50 g di acido benzoico secco e 90 g di pentacloruro di fosforo; si agita e se la reazione tarda ad iniziarsi si riscalda dolcemente. Quando tutto l'acido benzoico è passato in soluzione si distilla raccogliendo la frazione che passa fra 195° e 200°; questa viene addizionata di qualche cm³ di acqua, la quale decompone le piccole quantità di ossicloruro di benzoile presenti senza agire sensibilmente sul cloruro. Dopo essiccamento su cloruro di calcio fuso si rettifica. Costituisce un liquido d'odore irritante, che bolle a 197°; va conservato in recipienti chiusi essendo idrolizzato dalla umidità.

416. Perossido di benzoile

I. Il perossido di benzoile o dibenzoilperossido (C₆H₅CO)₂ si ottiene agitando sotto raffreddamento con ghiaccio 75 g di cloruro di benzoile con 100 cm³ di perossido di idrogeno al 10% alcalinizzato con 25 g di soda caustica sciolta in poca acqua; si separa una polvere bianca, insolubile in acqua, insolubile in alcol, da cui si fa cristallizzare.

II. Si può ancora ottenerlo preparando una soluzione acquosa concentrata di 20 g di perossido di sodio e dopo di averla portata a 0° per immersione del recipiente in una miscela di ghiaccio e sale, addizionandola di 50 g di cloruro di benzoile, che si introducono poco a poco sotto agitazione. Il prodotto greggio separatosi è raccolto su un filtro, lavato con poca acqua fredda e fatto cristallizzare dall'alcol o dall'etere.

417. Benzonitrile

Il benzonitrile C₆H₅CN p-cianuro di fenile si prepara trattando il cloruro di diazobenzene con cuprocianuro potassico:



Si comincia a preparare il sale complesso rameoso (agisce come cianuro rameoso) sciogliendo 25 g di solfato di rame in 150 cm³ di acqua ed aggiungendo alla soluzione del cianuro potassico (circa 28 g) sino a che il precipitato formato dalle prime porzioni si sia totalmente disciolto. Alla soluzione così ottenuta si aggiunge agitando una soluzione di cloruro di diazobenzene (vedi n. 320) preparata partendo da 9,3 g di anilina. Si lascia in riposo a freddo per circa mezz'ora, poi si riscalda dolcemente ed infine si distilla in corrente di vapore. L'olio distillato viene estratto con etere; la soluzione eterea è lavata con soda caustica diluita, privata del solvente per distillazione su bagno maria ed il residuo è rettificato. Bolle a 190,6°.

418. Tolunitrile

Il tolunitrile C₆H₄.CH₃.CN si prepara in modo analogo al benzonitrile, partendo ad es. da 20 g di p-toluidina, che dopo diazotazione con 50 g di acido cloridrico concentrato diluito con 250 cm³ di acqua e 16 g di nitrito sodico, si decompone con una soluzione di cuprocianuro potassico proveniente da 50 g di solfato di rame cristallizzato e 56 g di cianuro potassico. Il tolunitrile bolle a 218°.

419. Benzammide

Per avere la benzammide C₆H₅CONH₂ si decompone il cloruro di benzoile con carbonato ammonico:



Si polverizzano in un mortaio 20 g di carbonato ammonico commerciale ed alla polvere fina si aggiungono poco a poco rimescolando 10 g di cloruro di benzoile; si riscalda poi su bagno maria sino a che l'odore caratteristico del cloruro di benzoile è scomparso ad allora si lava la massa con poca acqua fredda per allontanare il cloruro ammonico e si scioglie il residuo nella minor quantità possibile di acqua bollente. Per raffreddamento la benzammide cristallizza in tavole monocline che si purificano per cristallizzazione dall'alcol oppure dall'etere. Fonde a 128°.

420. Saccarina

La solfimmide benzoica (immide dell'acido o-solfobenzoico), più nota sotto il nome di saccarina, si prepara partendo dall'o-toluensolfocloruro (vedi n. 258). Questo composto viene trasformato nella o-toluensolfammide tritutando con un egual peso di carbonato ammonico, riscaldando poi su bagno maria sino a scomparsa dell'odore caratteristico del solfocloruro:



Il prodotto della reazione si lava con un po' di acqua fredda che scioglie il cloruro di ammonio. Qualora l'o-toluensolfocloruro impiegato contenga del para derivato, si separa la p-toluensolfammide basandosi sulla loro diversa acidità. A tale scopo si sciolgono ad es. 17 g della solfammide greggia in 4 g di soda caustica sciolta in 50 cm³ di acqua, si filtrano le impurità insolubili e si addiziona il filtrato di 15 g di acido cloridrico al 20%; l'o-derivato meno acido si depone per il primo e lo si allontana per filtrazione; nelle acque madri rimane il sale sodico del para derivato che può essere precipitato mediante una nuova addizione di acido cloridrico. La o-toluensolfammide si purifica per cristallizzazione dall'alcol; fonde a 155 - 156°. Per ossidazione con permanganato potassico l'o-toluensolfammide si trasforma nell'imide ciclica dell'acido solfobenzoico:



A tale scopo la solfammide viene sciolta nella quantità strettamente necessaria di soda caustica (circa 2,5 g per 10 g dell'ammide) e dopo diluizione con acqua, addizionata sotto agitazione di 2 2,5 volte il suo peso di permanganato potassico, che si introduce a piccole porzioni agitando continuamente, mantenendo la temperatura attorno a 50°. Dopo alcune ore si distrugge l'eccesso di permanganato mediante bisolfito sodico, si filtra, si concentra il filtrato e si precipita la saccarina per addizione di acido cloridrico. Il prodotto si purifica per cristallizzazione dall'alcol; fonde a 229°.

421. Acido ippurico

I. L'acido ippurico o benzoilglicocolla C₆H₅CO.NH.CH₂COOH può essere ricavato dall'orina degli equini o dei bovini facendola bollire, dopo forte concentrazione, con latte di calce, filtrando e acidificando nettamente il filtrato con acido cloridrico concentrato; l'acido ippurico così ottenuto si purifica sciogliendo a contatto per 24 ore con 1/3 di acido nitrico della densità 1,3; dopo filtrazione lo si fa cristallizzare dall'acqua bollente alla quale è stato aggiunto un po' di nero animale.

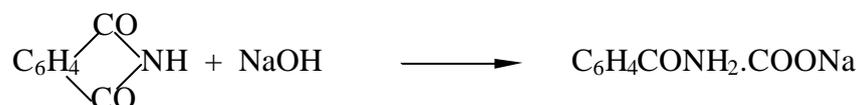
II. Sinteticamente si ottiene riscaldando per 8-10 ore a 165° la benzammide con acido monocloraacetico:



Il prodotto greggio si lava con un pò di benzene, poi si riprende con acqua calda e si fa cristallizzare. Fonde a 190°.

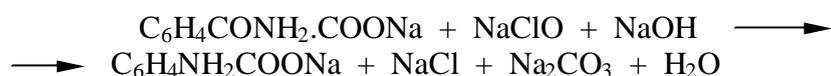
422. Acido antranilico

L'acido antranilico od o-amminobenzoico C₆H₄.NH₂.COOH si ottiene per ossidazione della ftalimide (vedi n. 440). Si fanno sciogliere ad es. 50 g di ftalimide in una soluzione fredda di 30 g di soda caustica in 150 cm³ di acqua; prende origine il sale sodico dell'acido ftalammico:



Alla soluzione limpida si aggiunge poco a poco una soluzione di ipoclorito di sodio contenente 11 g di cloro attivo e stata addizionata di 25 g di soda caustica; agitando il liquido si riscalda alquanto e

si colora in bruno chiaro. È necessario arrestare l'aggiunzione dell'ipoclorito non appena la colorazione tende ad incupire. Si lascia in riposo per alcune ore poi si termina l'ossidazione riscaldando moderatamente per mezz'ora. Dalla soluzione dell'antranilato sodico così ottenuta:



si precipita l'acido antranilico per acidificazione con acido cloridrico concentrato; il prodotto è raccolto, lavato con acqua e fatto essiccare. Le acque madri contengono ancora molto acido antranilico, che si trasforma nel sale rameico insolubile mediante solfato di rame; il precipitato è raccolto, lavato e decomposto con acido cloridrico.

423. Antranilato di metile

L'antranilato di metile $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOCH}_3$ si ottiene riscaldando per 6-8 ore in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 50 g di acido antranilico, 100 g di alcol metilico e 10 g di acido solforico concentrato; si distilla poi l'eccesso di alcol, si neutralizza con carbonato sodico e si estrae con etere l'antranilato di metile. Per eliminazione del solvente si ottiene l'estere antranilico in cristalli bianchi, fusibili a 24° , dall'odore di fiori di arancio.

424. Acido fenilacetico

L'acido fenilacetico $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ od alfa-toluico si prepara nel modo seguente: si riscaldano in capsula di porcellana 30 g di acido solforico a 75-80% e si aggiungono a piccole porzioni 10 g di cianuro di benzile; si inizia ben presto la reazione:



che va moderata essendo di riscaldare. Quando tende a calmarsi si riscalda ancora per circa un'ora, poi si versa il tutto in acqua fredda e si separa l'acido fenilacetico solidificatosi. Lo si fa cristallizzare dall'acqua bollente e per averlo più puro (privo della benzilamina formatasi in piccola quantità) lo si trasforma in fenilacetato di etile (vedi n. seguente), il quale si idrolizza poscia riscaldandolo con soda caustica; dal fenilacetato di sodio così ottenuto si mette in libertà l'acido fenilacetico per trattamento con acido cloridrico concentrato. Lamine bianche madreperlacee fusibili a 76° .

425. Fenilacetato di etile

I. Questo estere viene ottenuto riscaldando in apparecchio a ricadere per 2-3 ore 10 g di acido p- fenilacetico, 50 cm^3 di alcol etilico di 95° e 5 cm^3 di acido solforico concentrato; si distilla poi l'eccesso di alcol, si neutralizza con carbonato sodico e si estrae con etere. Eliminando il solvente per distillazione rimane il fenilacetato di etile che si rettifica distillandolo nel vuoto. Bolle a 226° .

II. Si possono anche riscaldare per 48 ore in apparecchio a ricadere 10 g di cianuro di benzile, 100 cm^3 di alcol e 5 g di acido solforico concentrato; dopo raffreddamento si aggiunge acqua, si decanta lo strato oleoso dell'etere, lo si lava con acqua alcalinizzata con carbonato sodico, si asciuga su cloruro di calcio fuso e si rettifica.

426. Fenilacetato di amile

Lo si ottiene riscaldando per 10-12 ore in apparecchio a ricadere 10 g di acido fenilacetico, 10 g di alcol amilico e 4 g di acido solforico concentrato; si decanta lo strato oleoso, lo si lava con una

soluzione diluita di carbonato sodico per allontanare l'acido minerale e quello organico non esterificato e poi, dopo essiccamento sopra cloruro di calcio fuso, si distilla nel vuoto. Bolle a 140° sotto 18 mm.

427. Acido p-toluico

L'acido p-toluico, uno dei tre acidi beta-toluici $C_6H_4.CH_3.COOH$ proviene dalla saponificazione del p-tolunitrile (vedi n. 418). In un pallone riscaldato su bagno di sabbia ed unito ad un refrigerante a ricadere si fanno bollire per circa un'ora 10 g di tolunitrile con 60 g di acido solforico concentrato mescolati con 25 cm³ di acqua; dopo raffreddamento si diluisce con acqua, si raccoglie l'acido p-toluica separatosi, lo si lava con acqua, lo si scioglie a caldo in alcol a cui si aggiunge un po' di nero animale. Dopo filtrazione a caldo si lascia cristallizzare.

428. Acido idrocinnamico

Ha la formula $C_6H_5CH_2.CH_2.COOH$ e si ottiene per idrogenazione dell'acido cinnamico. In un flacone di vetro robusto chiuso da tappo a smeriglio e della capacità di 500 cm³ si sciolgono 10 g di acido cinnamico polverizzato in 4 g di soda caustica sciolti in 100 cm³ di acqua; si aggiungono poco a poco, agitando molto vigorosamente, da 200 a 250 g di amalgama di sodio a 2,5%. Quando un po' della soluzione acidificata con acido cloridrico e nuovamente alcalinizzata con soda non decolora più alcuni cm³ di permanganato potassico a 0,1%, si decanta il liquido acquoso e b si acidifica con acido cloridrico concentrato. L'acido idrocinnamico precipitato è raccolto e fatto ricristallizzare dall'acqua bollente; fonde a 48,7.

429. Acido cinnamico

I. Secondo la reazione classica di Perkin l'acido cinnamico si ottiene riscaldando l'aldeide benzoica con anidride acetica in presenza di acetato di sodio fuso:



Si introducono in un pallone da un L contenente 50 g di aldeide benzoica distillata di recente e 75 g di anidride acetica circa 20 g di acetato sodico anidro polverizzato; dopo aver unito al pallone un refrigerante verticale lo si colloca in un bagno di olio minerale e si riscalda per 10 ore a dolce ebollizione (circa 180°). Il prodotto della reazione viene versato in un L di acqua e si fa bollire affinché si allontani con il vapore acqueo l'aldeide benzoica che non ha reagito e l'eccesso di anidride acetica si trasformi in acido acetico. Quando non si percepisce più l'odore caratteristico dell'aldeide benzoica, si alcalinizza con carbonato sodico aggiunto poco a poco; si filtra a caldo e si precipita l'acido cinnamico con acido cloridrico. Dopo 24 ore l'acido cinnamico è raccolto e purificato per cristallizzazione dall'acqua bollente. Si presenta in cristalli aghiformi fusibili a 133°.

II Può ancora essere ottenuto riscaldando a 180°-200° una miscela formata da 10 g di cloruro di benzale con 30 g di acetato sodico anidro e polverizzato:



Si alcalinizza il prodotto con soda, si allontana il cloruro di benzale inalterato per distillazione in corrente di vapore e dalla soluzione alcalina residuaria, dopo concentrazione si isola l'acido cinnamico per acidificazione con acido cloridrico.

430. Cinnamato di metile

Il cinnamato di metile $C_6H_5.CH:CH.COOCH_3$ si ottiene sciogliendo 10 g di acido cinnamico in 50 cm^3 di alcol metilico; si satura poi la soluzione di acido cloridrico gassoso e secco. Dopo aver chiuso il recipiente lo si lascia in riposo per 4-5 ore, poi lo si riscalda su bagno maria bollente per circa un'ora in apparecchio a ricadere aggiungendo ancora un po' di acido cloridrico concentrato. Si distilla in seguito l'eccesso di alcol, si lava l'estere cinnamico con acqua alcalinizzata mediante carbonato di sodio e dopo essiccamento su cloruro di calcio fuso si rettifica raccogliendo la frazione che bolle a 260° ; per raffreddamento si ottengono cristalli fusibili a 35° .

431. Cumarina

La cumarina (lattone dell'acido cumarinico), che si ricava dalle fave tonka per estrazione con alcol, si prepara artificialmente condensando l'aldeide salicilica con anidride acetica; prende origine come prodotto intermedio l'acido acetil-o-cumarico:



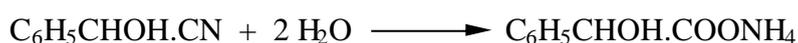
Che riscaldato sopra il suo punto di fusione si scinde in acido acetico e cumarina:



Si riscaldano in bagno di olio per 24 ore 30 g di aldeide salicilica, 50 g di anidride acetica e 40 g di acetate sodico anidro; si decompone il prodotto della reazione con acqua, si lascia in riposo, si separa lo strato oleoso e lo si riscalda sopra i 146° . Per raffreddamento dell'olio residuale si ottiene la cumarina che cristallizza dall'acqua in prismi fondenti a 67° .

432. Acido mandelico

L'acido mandelico $C_6H_5.CHOH.COOH$ o fenilglicolico si ottiene nella forma inattiva per idrolisi della benzaldeidecianidrina:



La Benzaldeidecianidrina (vedi n. 386) viene riscaldata su bagno maria con 5 volte il suo volume di acido cloridrico concentrato sino a che per raffreddamento l'acido mandelico cristallizza; si raccolgono i cristalli, si lavano con poca acqua fredda e si fanno asciugare.

Per estrazione con etere del liquido acido residuario si può recuperare una nuova quantità di acido mandelico. Fonde a $118^\circ-119^\circ$.

433. Acido benzilmalonico

L'acido benzilmalonico $C_6H_5CH_2.CH(COOH)_2$ è ottenuto per saponificazione dell'estere benzilmalonato di etile (vedi n. seguente). In un pallone da 250 cm^3 si introducono 30 g dell'estere e 35 cm^3 di soluzione di potassa caustica al 30% e dopo aver agitato fortemente ed a lungo in modo da ottenere una emulsione si riscalda moderatamente su bagno maria per circa un'ora. Si acidifica poi la soluzione con acido cloridrico diluito e si allontana l'acido benzilmalonico mediante ripetute estrazioni con etere; gli estratti eterici sono riuniti, asciugati su cloruro di calcio fuso e distillati su bagno maria per recuperare il solvente; il residuo si fa cristallizzare dal benzene. Fonde a 117° .

434. Benzilmalonato dietilico.

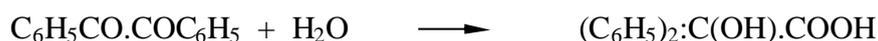
Corrisponde all'etilmalonato di etile ed ha la formula $C_6H_5.CH_2CH.(COOC_2H_5)_2$. Viene preparato per azione del cloruro di benzale sul malonato dietilico in presenza di etilato sodico:



Si introducono in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 150 cm^3 di alcol assoluto e vi si fanno sciogliere 7,2 g di sodio metallico in fili od in piccoli pezzi; alla soluzione si aggiungono 50 g di malonato di etilico e 43 g di cloruro di benzile; si inizia tosto una reazione esotermica e si depone del cloruro di sodio. Dopo circa 10 minuti si riscalda su bagno maria per evaporare l'alcol, poi si aggiunge dell'acqua per sciogliere il sale e si estrae l'olio separatosi con etere: la soluzione eterea è essicata su solfato di sodio anidro e distillata su bagno maria per recuperare il solvente. Il residuo è frazionato nel vuoto; sotto 11 mm. l'estere benzilmalonico passa nella frazione bollente fra 165 e 175° , che si torna a frazionare raccogliendo quanto distilla a 166° - 168° .

435. Acido benzilico

L'acido benzilico $(C_6H_5)_2:C(OH).COOH$ o difenilglicolico viene ottenuto fondendo il benzile con potassa caustica:



In un crogiolo di argento o di nichel od anche di rame si procede alla fusione di 40 g di potassa caustica addizionata di alcuni cm^3 di acqua; lasciando scendere la temperatura a 130° - 140° (il termometro deve essere protetto nel modo indicato al n. 337-II) si introducono poco a poco agitando 10 g di benzile essiccato e polverizzato. Quando la massa fusa appare priva di gocce oleose si lascia raffreddare, si scioglie il prodotto in acqua e si acidifica con acido cloridrico; dopo riposo per alcune ore si raccoglie l'acido benzilico, lo si fa bollire a lungo con acqua sostituendo di tanto in tanto quella che evapora. In questo modo l'acido benzoico presente viene trascinato dal vapor acqueo. Per raffreddamento l'acido benzilico cristallizza; fonde a 150° .

436. Acido ftalico

I. L'acido italico (benzen-o-d-carbonico) $C_6H_4.(COOH)_2$ si ottiene idratando l'anidride ftalica (vedi n. seguente); è necessario far bollire a lungo con acqua perché la trasformazione sia completa. Per raffreddamento l'acido ftalico si depone in tavole monocline fondenti a 208° .

II. Si ottiene anche ossidando il naftalene con permanganato potassico; vedasi acido ftalonico al n. 442.

III. Si può ancora ossidare il tetracloruro di naftalene con acido nitrico:



Non è necessario partire dal cloroderivato puro; può servire quello greggio (vedi n. 468) che si introduce in un pallone e si tratta con circa 6 volte il suo peso di acido nitrico d. 1,30 riscaldando dolcemente su bagno di sabbia per alcune ore. L'operazione deve farsi sotto la cappa a causa dei vapori nitrosi che si sviluppano abbondantemente. Quando la miscela è diventata omogenea si aumenta la temperatura per allontanare l'eccesso di acido nitrico e si lascia poi raffreddare; l'acido ftalico si depone in cristalli bianchi, che si raccolgono su filtro di amianto, si lavano con poca acqua fredda e si fanno cristallizzare dall'acqua bollente. Fonde a 208° .

437. Anidride ftalica

I. L'anidride italica $C_6H_4(CO)_2O$ si ottiene disidratando l'acido ftalico per riscaldamento sopra il suo punto di fusione; l'anidride sublima in lunghi aghi che fondono a 131° e bollono a 284° (sublimano già a temperatura inferiore).

II. Si prepara ossidando il naftaline con acido solforico fumante in presenza di solfato mercurio o di torio:



L'operazione si può effettuare procedendo come segue: in un pallone riscaldato su bagno di sabbia e munito di un refrigerante ad aria discendente costituito da un grosso tubo di vetro lungo circa un m. si fa sciogliere 1 g di mercurio in 50 g di acido solforico a $66^\circ Bè$. Si aggiunge una soluzione calda ottenuta sciogliendo 35 g di naftaline macinato in una miscela di 35 g di acido solforico a $66^\circ Bè$ e 10 g di acido solforico fumante a 25% di anidride solforica, portando la temperatura verso i 300° . Si produce un abbondante sviluppo di gas, che conviene fare assorbire da una soluzione di soda caustica, mentre l'anidride ftalica formatasi sublima condensandosi nel refrigerante, da cui si toglie man mano onde evitarne l'ostruzione. Il prodotto greggio viene lavato con acqua fredda, fatto seccare e purificato per sublimazione.

438. Ftalato di sodio

Lo ftalato di sodio $C_6H_4(COONa)_2$ si ottiene neutralizzando con carbonato sodico una sospensione bollente di anidride ftalica in acqua; concentrando sino a cristallizzazione si decompongono per raffreddamento dei cristalli prismatici incolori.

439. Ftalato dietilico

L'estere di etilico dell'acido ftalico $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ viene preparato mescolando in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere 50 g ad es. di anidride ftalica con 100 cm^3 di alcol di 95° stato preventivamente saturato con acido cloridrico gassoso e secco; dopo 1-2 ore si riscalda su bagno maria alla ebollizione, poi sostituendo il refrigerante si distilla l'eccesso di alcol, si versa il residuo in acqua e mediante un imbuto a rubinetto si separa lo strato oleoso più pesante. Lo si lava con acqua alcalinizzata con della soda, poi dopo asciugamento su solfato di sodio anidro lo si rettifica. Costituisce un liquido oleoso, incolore, bollente a 298° .

440. Ftalimide

I. L'immide dell'acido ftalico si ottiene riscaldando l'anidride ftalica con ammoniaca:

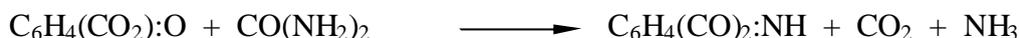


In un pallone da 150 cm^3 si riscaldano sino a fusione 50 g di anidride ftalica e nella massa fusa mediante un tubo del diametro di 2 cm svasato si fa gorgogliare dell'ammoniaca gassosa e secca (1); la temperatura deve edere poco a poco innalzata in modo da mantenere il prodotto allo stato fuso evitando che l'apertura del tubo adduttore venga ostruito dalla ftalimide solidificatasi.

Quando l'ammoniaca non è più assorbita si versa la massa fusa in una ciotola di ferro pulita, aiutando la colata con il riscaldare opportunamente con una fiamma anche le pareti ed il collo del pallone capovolto. Dopo raffreddamento si polverizza e si fa cristallizzare dal benzene; si ottengono delle lamelle bianche fondenti a 238° . Se il punto di fusione è inferiore è segno che contiene dell'anidride ftalica inalterata; in questo caso è necessario ripetere il trattamento con ammoniaca in

soluzione concentrata, evaporando poi a secchezza e riscaldando a fusione sino a che cessa lo sviluppo del vapore acqueo.

II. In un pallone immerso in bagno di olio minerale si riscalda a 150° circa una miscela formata da 50 g di anidride ftalica e 20 g di urea:

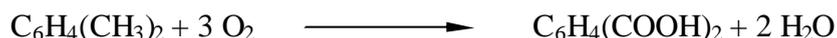


Quando è cessato lo sviluppo dell'ammoniaca e la massa dapprima liquida è diventata solida, la si fa colare su un piatto di ferro e dopo polverizzazione la si fa bollire con acqua per allontanare le sostanze reagenti rimaste inalterate; il residuo essiccato si cristallizza dal benzene.

(1) Per la preparazione si veda al n. 30 del libro "Guida pratica per la preparazione dei Prodotti Chimici. Prodotti Minerali".

441. Acido tereftalico

Chiamato anche acido p-ftalico questo isomero dell'acido ftalico che è l'acido benzol-p-carbonico $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ si prepara per ossidazione del p-xilene:



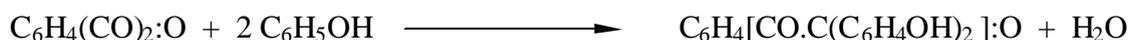
In un pallone unito ad un refrigerante verticale si fanno bollire 25 g di p-xilene con una miscela di 100 g di bicromato potassico, 75 cm³ di acido solforico concentrato e 150 cm³ di acqua; dopo circa 15 ore si elimina per distillazione in corrente di vapore lo xilene rimasto inalterato e si raccoglie l'acido tereftalico separatosi dopo raffreddamento. Lo si purifica sciogliendolo a caldo in una soluzione di carbonato sodico, filtrando e riprecipitandolo con acido cloridrico; dopo essiccamento lo si fa cristallizzare dall'alcol. Forma cristalli aghiformi che sublimano a circa 300° senza fondere.

442. Acido ftalonico

L'acido ftalonico $\text{COOH.C}_6\text{H}_4.\text{CO.COOH}$ si ottiene assieme all'acido ftalico nella ossidazione del naftalene con permanganato potassico. In un grosso recipiente di ferro unito ad un refrigerante verticale si fanno bollire per 6-8 ore 30 g di naftaline, 10 g di potassa caustica, 225 g di permanganato potassico e 4 L di acqua evitando che il refrigerante venga ostruito dal naftaline condensato. Quando la soluzione del permanganato si è decolorata, si filtra e si acidifica leggermente il filtrato con acido solforico, poi si evapora sino a secchezza; il residuo raffreddato e polverizzato si estrae più volte con etere. Gli estratti sono riuniti, privati del solvente per distillazione su bagno maria ed il nuovo residuo, costituito da una miscela di acido ftalico e di acido ftalonico, è fatto bollire con circa 100 cm³ di acqua. Per raffreddamento si depone l'acido ftalico; dopo separazione dei cristalli si concentra su bagno maria l'acqua madre sino a pellicola, l'acido ftalonico si separa in cristalli fondenti a 114°.

443. Fenolftaleina

La fenolftaleina è ottenuta condensando il fenolo con l'acido ftalico in presenza di sostanze disidratanti, quali il cloruro di zinco, l'acido solforico concentrato, ecc.



In un pallone immerse in bagno di olio si fanno sciogliere a caldo 25 g di acido ftalico in 20 g di acido solforico a 66°Bè; lasciando scendere la temperatura a 115°-120° si aggiungono 40 g di fenolo cristallizzato e si continua a riscaldare alla temperatura indicata per 12-15 ore. Si versa il prodotto della reazione, ancora caldo e fluido, in una capsula di porcellana contenente 500 cm³ di acqua bollente e si fanno bollire fortemente, sostituendo caso mai l'acqua che evapora, affinché il vapore acqueo trascini il fenolo non combinato. Quando non si percepisce più l'odore caratteristico dell'acido fenico, si raccoglie il prodotto indisciolto su un filtro, lo si lava con acqua fredda e lo si scioglie nella quantità necessaria di soluzione di carbonato sodico al 15%. Si filtra il liquido colorato in rosso violaceo e lo si acidifica con acido cloridrico; la fenolftaleina precipitata si raccoglie, si lava con acqua fredda e dopo essiccamento si sottopone alla purificazione.

A tale scopo la si scioglie a caldo in 6 volte il suo peso di alcol di 95°, si aggiunge un po' di nero animale, si fa bollire in apparecchio a ricadere e poi si filtra a caldo; il residuo è lavato con alcol caldo, che si unisce alla soluzione alcolica filtrata. Si distillano poi circa i 2/3 dell'alcol ed il residuo si aggiunge una piccola quantità di acqua (circa 1/10 del volume del liquido); si determina così la separazione delle sostanze resinose colorate che accompagnano la fenolftaleina, per quanto anche una parte di questa precipiti. Si filtra, si evapora su bagno maria sino a che per raffreddamento si depone le fenolftaleina come polvere cristallina bianca.

444. **Fluoresceina**

Proviene dalla condensazione di una molecola di resorcina con una di acido ftalico ed è quindi la resorcinfaleina. In un vasetto di terracotta od in un crogiolo di nichel immerso in bagno di olio minerale si riscalda di 15 g di anidride ftalica e di 22 g di resorcina entrambe polverizzate; quando la temperatura ha raggiunto i 180° si aggiungono poco a poco 7 g di cloruro di zinco fuso anch'esso ridotto in polvere, agitando per facilitare la sua incorporazione. Si porta poi la temperatura a 200°-210° e la si mantiene per 2-3 ore sino a che è cessato lo sviluppo di vapore acqueo e la massa dapprima fluida si è solidificata. Si stacca il prodotto della reazione, lo si polverizza e lo si scioglie in una soluzione di carbonato sodico; si filtra e si aggiunge al filtrato un leggero eccesso di acido cloridrico che precipita la fluoresceina. Questa è raccolta, lavata con acqua e dopo essiccamento viene sciolta in etere; dalla soluzione eterea per evaporazione del solvente il colorante si depone in croste cristalline, che si fanno asciugare all'aria.

445. **Eosina**

La tetrabromofluoresceina od eosina viene ottenuta trattando in un pallone 15 g di fluoresceina con 60 cm³ di alcol ed aggiungendo goccia a goccia 33 g (11 cm³) di bromo contenuto in un'ampolla a rubinetto. Si forma dapprima il dibromoderivato solubile, ma continuando nell'aggiunzione dell'alogeno la tetrabromofluoresceina precipita. Dopo riposo per 2-3 ore, si filtra, si lava il residuo prima con poco alcol freddo e poi con acqua e si fa asciugare.

Volendo trasformare il prodotto nel sale sodico che è solubile in acqua, lo si mescola con un po' di acqua calda e lo si neutralizza con la quantità strettamente necessaria di soda caustica; la soluzione si evapora poi sino a secchezza ed il residuo si riduce in polvere.

446. **Rodamina B**

Proviene dalla condensazione del dietil-m-amminofenolo (vedi n. 345) con l'anidride ftalica. Si mescolano intimamente tritutando in un mortaio 5 g di dietil-m-amminofenolo, 9 g di anidride ftalica e 6 g di cloruro di zinco fuso; la miscela viene introdotta in un crogiolo di nichel immerso in bagno d'olio e portata lentamente a 180°. Dopo 4-5 ore, quando cessa lo sviluppo di vapor acqueo e un piccolo campione della massa diventa duro per raffreddamento, si sospende il riscaldamento, si stacca il prodotto della reazione, lo si polverizza e poi lo si estrae a caldo con alcol (conviene far uso di un estrattore Soxhlet). La soluzione alcolica lasciata in riposo abbandona la base colorante,

che è raccolta, sciolta a caldo in una piccola quantità di acido cloridrico diluito; raffreddando si depone il cloridrato della base allo stato di piccoli cristalli verdi solubili in acqua.

447. **Acido fenilamminoacetico**

L'acido fenilamminoacetico o fenilglicina $C_6H_5NH.CH_2COOH$ si ottiene per azione dell'acido monocloroacetico sopra l'anilina. Si riscaldano alla ebollizione per circa 2 ore in apparecchio a ricadere 30 g di anilina, 10 g di acido monocloroacetico e 20 cm^3 di alcol diluito; si alcalinizza in seguito con carbonato sodico, si allontana l'alcol e l'anilina inalterata distillando in corrente di vapore, si evapora a secco e si decompone il residuo contenente il sale sodico della fenilglicina con circa 12 g di acido cloridrico. L'acido fenilamminoacetico si raccoglie, si lava con poca acqua fredda e si fa asciugare; fonde a 127° .

448. **Acido fenilantranilico**

Si considera anche come acido difenilammina-o-carbonico $C_6H_5NH.C_6H_4COOH$ e si prepara procedendo come segue: in un pallone unito ad un refrigerante ascendente ad aria (può servire un semplice tubo di vetro lungo 60-80 cm) si riscaldano a dolce ebollizioni 10 g di acido o-clorobenzoico (vedi n. 410), 40 cm^3 di anilina distillata di recente, 10 g di carbonato potassico e circa 0,1 g di polvere di rame. Mentre la potassa neutralizza l'acido cloridrico liberato nella reazione:



la polvere di rame (rame precipitato) catalizza la reazione. Dopo 2-3 ore, quando il carbonato potassico ha finito di reagire, si lascia raffreddare, per cui il prodotto si rapprende in una massa bluastra. Prima che sia fredda si aggiunge dell'acqua e distillando in corrente di vapore si allontana l'anilina che non ha reagito. La soluzione rimasta nel pallone si filtra e si acidifica a caldo con acido cloridrico; lasciando raffreddare l'acido fenilantranilico si depone in cristalli prismatici fondenti a 184° .

449. **Acido fenilglicincarbonico**

I. Questo acido $COOH.C_6H_4NH.CH_2.COOH$ viene preparato partendo dall'acido antranilico. Si sospendono 10 g di questo composto (vedi n. 422) ridotto in polvere in 50 cm^3 di benzene, si aggiungono 9 g di cianuro potassico macinato e 7,5 g di formalina al 40%; la miscela si riscalda spontaneamente a causa della formazione dell'acido omega-cianometilantranilico, il quale rimane disciolto nello strato acquoso. Si distilla il benzene, si aggiungono 20 cm^3 di soda caustica al 40% e riscaldando con moderazione per alcune ore si determina la saponificazione dell'acido cianometilantranilico in acido fenilglicincarbonico. Di tanto in tanto si aggiunge un po' di acqua onde evitare che la massa solidifichi. Quando non si sviluppa più ammoniaca si lascia raffreddare, si neutralizza (cartina alla fenolftaleina) con acido cloridrico concentrato, poi si decompone il fenilglicincarbonato alcalino formatosi mediante addizione di circa 15 g di acido acetico. L'acido fenilglicincarbonato si separa allo stato di polvere biancastra, la quale viene raccolta, lavata con acqua e fatta asciugare su un piatto poroso.

II. Si può anche ottenerlo facendo reagire l'antranilato di potassio con il monocloroacetato di potassio in soluzione acquosa; si separa il fenilglicincarbonato potassico poco solubile in acqua, da cui si mette in libertà l'acido procedendo come è detto in I.

450. Acido benzoilbenzoico

L'acido benzoilbenzoico $C_6H_5COC_6H_4COOH$ si ottiene condensando l'anidride ftalica con benzene in presenza di cloruro di alluminio anidro. Si introducono 25 g di anidride ftalica in un pallone da 500 cm^3 unito ad un refrigerante a ricadere e contenente 125 cm^3 di benzene esente da tiofene (vedi n. 230-II); riscaldando l'anidride ftalica si scioglie, ma raffreddando rapidamente mentre si agita torna a separarsi allo stato di polvere cristallina assai fina. Si aggiungono allora a porzioni 35 g di cloruro di alluminio anidro avendo cura che la reazione non diventi troppo violenta; in tal caso si raffredda immergendo il pallone in un bagno di acqua. Si riscalda poi a bagno maria sino a che tutto il cloruro di alluminio ha reagito ed è cessato lo sviluppo di acido cloridrico. Dopo raffreddamento si introducono poco a poco dall'alto del refrigerante circa 100 cm^3 di acido cloridrico per sciogliere il cloruro basico di alluminio, si allontana il benzene inalterato per distillazione in corrente di vapore, si decanta lo strato acquoso galleggiante, si lava con acqua il residuo grigiastro contenente l'acido benzoilbenzoico. Si trasforma questo nel sale di sodio solubile agitandolo con circa 100 cm^3 di carbonato sodico al 10% e dopo filtrazione lo si mette in libertà mediante acidificazione della soluzione alcalina con acido cloridrico. Raffreddando con ghiaccio l'acido benzoilbenzoico si depone allo stato cristallino bianco; lo si priva delle piccole quantità di acido ftalico che può contenere sciogliendolo nel cloroformio; dopo filtrazione si allontana il solvente. Fonde a 127° .

451. Acido salicilico

L'acido salicilico od o-ossibenzoica si ottiene allo stato di sale sodico facendo reagire a caldo e sotto pressione anidride carbonica sopra fenato sodico:



La sintesi può essere effettuata in laboratorio senza l'impiego di autoclave procedendo come segue. Si sciolgono 47 g di fenolo cristallizzato in una soluzione molto concentrata di soda caustica e dopo avervi aggiunto 10 g di carbonato sodico secco e un prodotto inerte (farina fossile, pietra pomice macinata, ecc.) si riscalda la massa pastosa in una ciotola di ferro, tenendola in movimento con una spatola dello stesso metallo, sino a che è completamente secca. La si introduce allora in una storta tubulata immersa in bagno di olio e, mediante un tubo di vetro che passa nella tubulatura giungendo sino al fenolo della storta, si fa passare una lenta corrente di anidride carbonica secca. Si riscalda dapprima a 100° per 1,5-2 ore, poi si innalza poco a poco la temperatura a 180° e dopo 3 ore la si porta a 200° che si mantengono sino a che è cessata la distillazione del fenolo. Dopo raffreddamento si tratta il prodotto della reazione con acqua bollente, si filtra e si aggiunge al filtrato dell'acido cloridrico diluito sino a principio di precipitazione; si separa così una sostanza resinosa nera. Si filtra e si acidifica completamente il liquido con acido cloridrico, il quale mette in libertà l'acido salicilico dal suo sale sodico. Si aggiunge un po' di carbone animale, si fa bollire per alcuni minuti e poi si filtra a caldo. Per raffreddamento l'acido salicilico si depone in cristalli aghiformi fusibili a 159° . Le acque madri per concentrazione forniscono ancora un po' del prodotto.

452. Salicilato di sodio

Il salicilato monopodico $C_6H_4(OH)COONa$ si prepara spappolando dell'acido salicilico in acqua e neutralizzandolo con carbonato sodico; la soluzione risultante si concentra sino a piccolo volume, affinché per raffreddamento il sale cristallizzi.

453. Salicilato di bismuto

Il salicilato basico di bismuto adoperato in medicina si ottiene nel modo seguente: 52,5 g di salicilato sodico si sciolgono in 500 cm^3 di acqua riscaldata a 50° ed alla soluzione si aggiungono

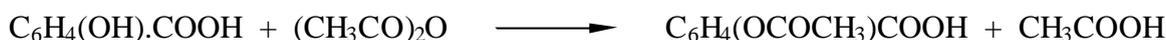
poco a poco sotto continua agitazione 100 g di nitrato di bismuto neutro polverizzato; si aggiunge in seguito un L di acqua riscaldata anch'essa a 50° poi dopo aver agitato ancora per 10 minuti, si raccoglie il precipitato sopra un filtro e lo si lava con acqua a 59° sino a che un po' dell'acqua di lavaggio addizionata di acido solforico concentrato non fornisce più colorazione rosea e non dà più la caratteristica colorazione violetta quando venga addizionata di cloruro ferrico.

454. Salicilato di metile

Il salicilato di metile $C_6H_4COOCH_3$ viene preparato riscaldando su bagno maria in apparecchio a ricadere per 3-4 giorni 25 g di acido salicilico con 100 cm³ di alcol metilico e 20 g di acido solforico concentrato; si distilla poi l'eccesso di alcol, si neutralizza il residuo con carbonato sodico e si isola l'estere per distillazione. Bolle a 224°.

455. Acido acetilsalicilico

I. L'acido acetilsalicilico $C_6H_4(OCOCH_3)COOH$, costituisce il prodotto aspirina o rodina e si prepara per azione dell'anidride acetica sopra l'acido salicilico in presenza di acetato sodico anidro:



Si riscaldano per circa 4 ore a 140° in un Pallone unito ad un refrigerante a ricadere ed immerse in bagno di olio minerale 40 g di acido salicilico essiccato, 45 g di anidride acetica e 10 g di acetate sodico anidro polverizzato. Il prodotto cristallino formatosi per raffreddamento si lava con acqua, poi dopo essiccamento si fa cristallizzare dall'alcol bollente o dal cloroformio. I cristalli fondono a 135° decomponendosi.

II. Si può anche mescolare 10 g di acido salicilico con 20 g di anidride acetica e 2-3 g di acido solforico concentrato; la temperatura sale a 35° e l'acido salicilico passa in soluzione, poi mentre la temperatura continua ad aumentare comincia a separarsi l'acido acetilsalicilico. Quando si raggiungono i 45° si introducono 200 cm³ di acqua raffreddando ed agitando vivamente. L'acido acetilsalicilico separatosi è raccolto, lavato ed asciugato.

456. Acido amminosalicilico

L'acido amminosalicilico $C_6H_3.NH_2(OH)COOH$ si ottiene per riduzione dell'acido benzenazosalicilico. A tale scopo si prepara una soluzione di cloruro di diazobenzene (vedi n. 320) partendo ad es. da 50 g di anilina e si versa la soluzione limpida del sale di diazonio in una soluzione di 53 g di acido salicilico in 82 g di carbonato sodico anidro e 800 cm³ di acqua; il sale sodico giallo del derivato monoazoico precipita. Lo si raccoglie su un filtro di tela, lo si lava con un po' di acqua, poi dopo averlo spappolato in acqua addizionata di un po' di soda caustica si aggiunge di idrosolfito sodico nel mentre si riscalda all'ebollizione. L'idrosolfito va aggiunto a piccole porzioni sino a decolorazione. Si allontana poi l'anilina formatasi per distillazione in corrente di vapore; nel liquido che rimane nel pallone si trova l'amminosalicilato di sodio, da cui si ricava l'acido per decomposizione con acido cloridrico. Fonde a 280° decomponendosi.

457. Acido ditiosalicilico

L'acido ditiosalicilico $COOH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.COOH$ si ottiene trattando l'acido diazoantranilico con disolfuro di sodio:



Si impastano ad es. 13,7 g di acido antranilico con 50 cm³ di acqua e 24 g di acido cloridrico concentrato ed aggiungendo del ghiaccio si diazota con 7 g di nitrito sodico sciolti in poca acqua. La soluzione limpida del sale di diazonio si versa in piccolo getto sotto agitazione in una soluzione, raffreddata con ghiaccio, di 26 g di solfuro di sodio cristallizzato in egual peso di acqua, addizionata di 3,5 g di fiori di zolfo e di tenuta sotto i 5°. Si produce ben presto uno sviluppo di azoto e la temperatura sale a 15°-20°. Dopo circa un'ora si riscalda per alcuni minuti a 50°-60°, poi si acidifica con acido cloridrico; l'acido ditiosalicilico precipitato si raccoglie, si lava con acqua e si fa essiccare.

458. **Acido tiosalicilico**

L'acido tiosalicilico C₆H₄(SH)COOH si prepara per riduzione dell'acido ditiosalicilico. Ad es. 30 g di questo si fanno bollire per circa 10 minuti con 100 cm³ di acqua, 21 g di glucosio e 24 g di soda caustica; si filtra e si decompone la soluzione alcalina addizionandola di un eccesso di acido cloridrico concentrato. L'acido tiosalicilico è raccolto, lavato e fatto essiccare; fonde a 164°-165°.

459. **Acido metilendisalicilico**

L'acidometilensalicilico C₆H₃(OH)COOH-CH₂.C₆H₃(OH)COOH si ottiene (B. Oddo) riscaldando in autoclave a 90°-95° per un'ora e 40 minuti 50 g di acido salicilico, 18,8 g di formalina al 34% e 281,5 g di acido solforico al 25%; dopo raffreddamento si apre l'autoclave, si raccoglie il prodotto solido, lo si lava con acqua sino ad eliminazione dell'acido solforico, poi dopo essiccamento lo si priva dell'acido salicilico inalterato per estrazione in un apparecchio Soxhlet con benzina. Il prodotto risultante fonde a 243°.

460. **Acido para-ossibenzoico**

Questo isomero dell'acido salicilico è ottenuto facendo reagire a caldo e sotto pressione anidride carbonica sul fenato di potassio; si procede quindi come è stato descritto al n. 451 per l'acido salicilico ma partendo dal fenato potassico anziché da quello di sodio. Cristallizza dall'acqua con una molecola di acqua; allo stato anidro fonde a 213°.

461. **Acido gallico**

I. L'acido gallico o 3,4,5-triossibenzoico C₆H₂(OH)₃.COOH si ricava dal tannino delle noci di galla o dalle foglie di sommacco per idrolisi mediante acido solforico diluito. Si prendono ad es. 100 g di tannino (vedi n. 464) e si addizionano di 10 g di acido solforico diluiti con 500 cm³ di acqua; si riscalda su bagno maria per 10-15 ore sostituendo di tanto in tanto l'acqua che evapora. Si filtra poi a caldo e si lascia raffreddare; l'acido gallico si depone per raffreddamento in cristalli aghiformi, che si depurano ridisciogliendoli in acqua bollente, aggiungendo un po' di nero animale e poi, dopo filtrazione a caldo, lasciando ricristallizzare. I cristalli trattengono una molecola di acqua, che si elimina a 120°; l'acido anidro fonde a 220°.

II. Lo si ottiene ancora provocando la scissione del tannino con solfito ammonico, nel qual caso si forma una quantità quasi eguale di gallamide (vedi n. 463).

462. **Gallato basico di bismuto**

Questo derivato, usato in medicina con il nome di "fermatolo" si ottiene sciogliendo 100 g di nitrato basico di bismuto in 200 g di acido glaciale e poi diluendo la soluzione con 500 cm³ di acqua; dopo filtrazione si aggiunge agitando una soluzione calda di 37 g di acido gallico in 1500 cm³ di acqua. Il

precipitato giallo formatosi è raccolto, lavato con acqua tiepida sino a reazione neutra ed essiccato fra 35° e 50°.

463. **Gallamide**

È il tannino contenuto nelle noci di galla e viene considerato come il pentadigalloilglucosio. La varietà commerciale più pura, denominata “ tannino all’etere “ si ricava dalle noci di galla per macerazione con una miscela di etere solforico e di alcol. Si prendono ad es. 100 g di noci di galla ridotte in polvere grossolana e si fanno macerare con 500 g di etere addizionato di 60 g di alcol e di 20 cm³ di acqua; dopo 24 ore si lascia scolare il liquido che per riposo si separa in due strati: quello superiore è una soluzione eterea delle sostanze grasse, coloranti, ecc. cedute dalle noci di galla, mentre quello inferiore è una soluzione idroalcolica di tannino. Si raccoglie quest’ultima in una capsula e si fa evaporare su bagno maria a 50°; il residuo costituisce una sostanza amorfa, biancogiallogna, che fonde a 210° circa.

465. **Tannoformio**

Il metilenditannino o tannoformio viene preparato mescolando intimamente 10 g di tannino con 0,5 g di triossimetilene; la miscela è riscaldata su bagno maria con 16 g di formalina al 30% aggiungendo di tanto in tanto 20 cm³ di acqua. Si prolunga il riscaldamento per 28 ore, poi si pone ad essiccare nel vuoto a 100°. La massa aumenta molto di volume diventando porosa; dopo polverizzazione si torna ad essiccarla portando la temperatura a 140°.

466. **Acido mellitico**

L’acido benzenesacarbonico C₆(COOH)₆ può venir ottenuto riscaldando dolcemente del carbone attivo (in particolare quello ottenuto mediante cloruro di zinco) con acido nitrico della densità 1,52 addizionato di una piccola quantità di anidride vanadica. Ad ossidazione terminata si fa evaporare l’eccesso di acido, si tira a secco e si riprende con alcol bollente; dalla soluzione alcolica filtrata l’acido mellitico si separa in cristalli con lucentezza sericea, che fondono a 288°. Lo si purifica passando per il suo sale di rame.

467. **Naftalene**

L’idrocarburo naftalene C₁₀H₈, chiamato comunemente naftalina, si trova facilmente in commercio allo stato di squamette bianche, brillanti, dall’odore caratteristico; il prodotto commerciale non è molto puro e per depurarlo si può procedere come segue (Lunge): in un pallone della capacità di 2 L si introducono 500 g di naftalene e 50 g di acido solforico a 66°Bè, poi si riscalda su bagno maria bollente sino a che il naftalene è tutto fuso; a questo punto si introducono a piccole porzioni agitando 25 g di biossido di manganese ridotto in polvere impalpabile. L’ossigeno messo in libertà da questo composto distrugge molte delle sostanze estranee senza quasi intaccare il naftalene. Quando la reazione è terminata si lascia raffreddare, si aggiunge acqua, si separa l’idrocarburo solidificatosi e dopo lavaggio con acqua tiepida lo si sottopone alla distillazione in corrente di vapore. Per evitare che il naftalene si solidifichi nel refrigerante ostruendolo, vi si fa circolare dell’acqua tiepida in modo da mantenere allo stato liquido il prodotto trascinato dal vapor acqueo; la sua solidificazione avverrà nel recipiente raccoglitore.

Il naftalene così ottenuto contiene ancora delle piccole quantità di composti solforati (tionaftene) che si allontanano sciogliendo il prodotto in alcol metilico; questo forma con il tionaftene un composto di addizione insolubile che si separa per filtrazione. Per distillazione dell’alcol si recupera il naftalene purificato.

468. Tetracloruro di naftalene

Questo prodotto di addizione ha la formula $C_{10}H_8Cl_4$ e si ottiene, assieme ad una piccola quantità di bicloruro $C_{10}H_8Cl_2$, facendo agire acido cloridrico e clorato potassico sul naftalene.

Ad es. si introducono 1500 g di acido cloridrico concentrato in un pallone da 3 L e vi si aggiunge a piccole porzioni una miscela intima formata da 200 g di naftalene e 400 g di clorato potassico, polverizzati separatamente. Si modera la reazione regolando opportunamente l'introduzione della miscela ed immergendo il pallone in acqua fredda. Quando tutto il clorato alcalino ha reagito si decanta il liquido acido, si lava con acqua la poltiglia rimasta nel pallone e dopo essiccamento in stufa si tratta con etere di petrolio, il quale esporta il bicloruro di naftalene. IL prodotto lavato è poi fatto cristallizzare dal cloroformio; si presenta cristalli prismatici, che fondono a 182° .

469. Alfa-monocloronaftalene

I. Si prepara questo cloroderivato $C_{10}H_7Cl$ sospendendo 130 g di naftalene polverizzato in 250 cm^3 di tetracloruro di carbonio ed aggiungendo alcuni g di tricloruro di antimonio; raffreddando in bagno di acqua si fa passare per circa 2 ore una corrente di cloro. Dopo neutralizzazione con una soluzione di carbonato sodico, si distilla, isolando frazione che bolle attorno a 263° .

II. Più puro si ottiene decomponendo il diazo della alfa-naftilamina con la soluzione cloridrica di cloruro rameoso procedendo come è stato indicato per l'o-cloro-toluene (vedi n. 245).

470. Acido alfa-naftalensolfonico

I. L'acido alfa-naftalensolfonico $C_{10}H_7.SO_3H$ si ottiene solforando il naftalene con acido solforico mantenendo bassa la temperatura; in queste condizioni è piccola la quantità dell'acido beta-solfonico che prende origine contemporaneamente. In un bicchiere di porcellana si introducono ad es. 100 g di naftalene macinato in polvere fina e 175 g di acido solforico a $66^\circ B^e$; sempre agitando si riscalda a 50° e quando il naftalene è disciolto si porta per breve tempo a 80° . Si versa poi il prodotto della reazione in circa 1,5 L di acqua e si neutralizza alla ebollizione con latte di calce; dopo filtrazione del solfato

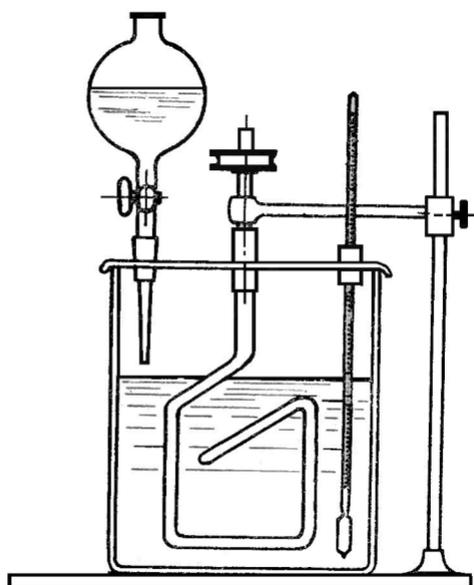


Fig. 8. Solfonazione del naftalene

di calcio precipitato, assieme alla naftalina inalterata, che si lava più volte con acqua bollente unendo le acque di lavaggio al filtrato, questo è fatto bollire ed addizionato di carbonato sodico in leggero eccesso. Si filtra e si concentra sino a pellicola; si allontanano i primi cristalli che si formano essendo ricchi di beta-naftalensolfonato di sodio, che è meno solubile del sale alcalino

dell'acido alfa. Quando questo ha finito di cristallizzare lo si separa dall'acqua madre (per ulteriore concentrazione se ne recupera una nuova quantità) e lo si decompone a caldo con la quantità strettamente necessaria di acido cloridrico concentrato (sino a reazione sulla cartina al rosso Congo). L'acido solforico messo in libertà si separa allo stato cristallino; lo si raccoglie e si conserva in recipiente chiuso essendo deliquescente. Fonde a 88°.

II. La neutralizzazione del prodotto della solfonazione può farsi anche con carbonato di piombo invece di latte di calce; si separa in tal caso il solfato di piombo e si concentra sino a cristallizzazione. Anche in questo caso cristallizza per primo il sale di piombo dell'acido beta-naftalensolfonico; le acque madri contenenti il sale dell'acido alfa si decompongono con idrogeno solforato. Dopo filtrazione del solfuro di piombo precipitato si concentra il liquido sino a cristallizzazione.

471. **Acido beta-naftalensolfonico**

La solfonazione del naftalene si effettua nel modo sopraindicato ma portando sin dall'inizio la temperatura a 160° che si mantiene per 4 ore, elevandola poi gradatamente a 170°-180° per altre 3 ore. La reazione è terminata quando un campione del prodotto si scioglie completamente in acqua. Si procede in seguito alla diluizione con 1,5 L di acqua ed alla neutralizzazione con latte di calce; ma per separare le piccole quantità di acido alfa e di dinaftilsulfone presenti conviene concentrare la soluzione del naftalesolfonato di calcio sino a che si ottiene a caldo una pasta piuttosto densa. Si lascia allora raffreddare per 24 ore, si filtra e si sprema il prodotto solido per far scolare le acque madri che contengono i sali di calcio del derivato alfa più solubile. Successivamente lo si trasforma per ebollizione con carbonato sodico nel sale sodico corrispondente, da cui si libera poi l'acido beta solforico con acido cloridrico. Cristallizza dalle soluzioni acquose allo stato triidrato e fonde a 83°.

472. **Acido naftalendisolfonico**

L'acido 1,5-naftalendisolfonico si prepara allo stato di sale di sodio partendo dal sale sodico dell'acido alfa-naftalenmonosolfonico. Si aggiungono 100 g di questo a 200 g di oleum a 25% di anidride solforica ad una temperatura di 20°, che poi si innalza a 60°-70° per circa un'ora; si versa poi il tutto in un L di acqua e si aggiunge un volume eguale di soluzione di sale satura e calda. Per raffreddamento si depona il 1,5-naftalendisolfonato di sodio lo si raccoglie e lo si fa ricristallizzare dall'acqua. Cristallizza con 2 molecole di acqua.

473. **Acido naftalentrisolfonico**

L'acido 1,3,6-naftalentrisolfonico, indicato anche come acido 3,6,8-trisolfonico, si ottiene solforando con oleum l'acido betanaftalensolfonico; praticamente si parte dal sale di sodio di questo acido. Ad es. si aggiungono poco a poco 50 g di beta-naftalensolfonato sodico secco e polverizzato a 85 g di acido solforico fumante a 40% di anidride solforica, mantenendo la temperatura sotto i 60°.

474. **Alfa-nitronaftalene**

Per nitratura del naftalene a bassa temperatura si forma principalmente l'alfa-mono nitronaftalene $C_{10}H_7NO_2$. In un pallone della capacità di 500 cm³ si mescolano con le necessarie precauzioni 80 g (57 cm³) di acido nitrico della densità 1,4 con 100 g (56 cm³) di acido solforico a 66 °Bé. e alla miscela si aggiungono a piccole porzioni, sotto energica agitazione, 100 g di naftalina macinata in polvere fina.

La temperatura va mantenuta sotto i 50° raffreddando se occorre con l'immergere di tanto in tanto il pallone in un bagno di acqua fredda. Quando tutto il naftalene è stato introdotto si riscalda a 55°-60° per qualche tempo, poi si versa il prodotto in circa 2 L di acqua fredda; il mononitronaftalene si separa in grossi grumi giallastri che si raccolgono per decantazione, si lavano più volte con acqua calda e poi si sottopongono alla distillazione in corrente di vapore per allontanare il naftalene che non ha reagito. Il nitronaftalene che rimane nel pallone allo stato fuso si versa in acqua fredda rimescolando forte; il prodotto granulato è raccolto, essiccato all'aria e fatto cristallizzare dall'alcool bollente. Cristalli aghiformi gialli, fondenti a 61°.

475. **Beta-nitronaftalene**

Viene ottenuto dalla beta-naftalammina per sostituzione del gruppo NH₂ con il gruppo NO₂ passando per il composto di azoico. Ad es. una soluzione acquosa di 3 g di solfato di beta-naftalendiazonio, preparata per diazotazione del solfato di beta-naftilamina, è introdotta alla temperatura ordinaria, sotto energica agitazione, in una miscela di 5 g di solfito rameoso-rameico e di 20 g di una soluzione di nitrito potassico (l'agente attivo è il nitrito rameoso). Si produce un forte sviluppo di azoto e avviene la formazione del beta-nitronaftalene :



Quando lo sviluppo del gas è terminato si rende la miscela debolmente alcalina con soda caustica e si isola il nitroderivato per distillazione in corrente di vapore sufficientemente prolungata. Il prodotto separato dall'acqua è fatto cristallizzare dall'alcol diluito; si presenta in tavolette incolore fusibili a 79°.

476. **Dinitronaftalene**

La nitratura dell'alfa-nitronaftalene conduce ad una miscela di 1,5 e di 1,8-dinitronaftalene, con preponderanza di quest'ultimo. Si sciolgono ad es. 50 g del mononitroderivato in 300 g di acido solforico a 66°Bè e si aggiunge alla soluzione una miscela solfonitrica formata da 26 g di acido nitrico d. 1,4 e 130 g di acido solforico concentrato; si riscalda allora a 80°-90° per qualche tempo, poi si raffredda a 20°; la quasi totalità del 1,5 dinitronaftalene si separa in cristalli aghiformi, i quali si raccolgono per filtrazione su tela di amianto. Aggiungendo acqua al liquido filtrato il 1,8-derivato si dispone; dopo averlo raccolto, lavato con acqua ed asciugato all'aria lo si purifica per cristallizzazione dell'acetone. Il 1,5-dinitronaftalene fonde a 216°; l'isomero 1,8 a 170°.

477. **Alfa-naftilamina**

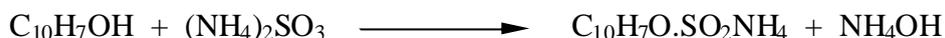
Questa base C₁₀H₇NH₂ si ottiene per riduzione dell'alfa-nitronaftalene. A tale scopo in un bicchiere di porcellana della capacità di circa un L si introducono 100 g di limatura di ferro, 40 cm³ di acqua e 4 cm³ di acido cloridrico concentrato; si riscalda a 50° e si aggiungono a piccole dosi e sotto continua agitazione, 60 g del nitroderivato ridotto in polvere fina. Raffreddando convenientemente il recipiente si impedisce che la temperatura superi 85°.

Quando tutto il nitronaftalene è stato introdotto si lascia reagire per 2-3 ore, poi si alcalinizza a caldo con latte di calce e dopo raffreddamento si filtra; la massa solida è fatta seccare all'aria, introdotta in una piccola storta e distillata nel vuoto; l'alfa-naftilamina distilla solidificandosi nel vaso di raccolta. Può anche venir isolata dalla massa solida essiccata per estrazione con etere. Il prodotto greggio si purifica per cristallizzazione dall'alcol o meglio dall'anilina. Cristalli incolore, fondenti a 50°.

Si deve aver cura di non toccarla con le mani a causa del suo odore fecale molto persistente.

478. Beta-naftilamina

Viene preparata riscaldando sotto pressione il beta-naftolo con solfito ammonico ed ammoniacca; si forma come prodotto intermedio del naftilsolfito di ammonio:



Il quale reagisce con l'idrossido di ammonio dando naftilamina:



In un autoclave munita di agitatore si introducono 100 g di beta-naftolo polverizzato, 75 cm³ di una soluzione acquosa al 40% di solfito ammonico e 50 cm³ di ammoniacca al 20%; la miscela si riscalda per circa 8 ore ad una temperatura (interna) che non deve superare i 150° onde evitare la formazione della beta-dinaftilamina. Si lascia raffreddare, si separa la massa solida dalle acque madri e la si tratta con una soluzione diluita e calda di soda caustica per sciogliere il naftolo che non ha reagito. Successivamente la si scioglie in acido cloridrico diluito, filtrando per separare le piccole quantità della beta-dinaftilamina che possono essersi formate e si precipita la base per addizione di una soluzione di soda caustica. La beta-naftilamina separatasi è raccolta, lavata e fatta cristallizzare dall'alcol od anche dall'acqua bollente. Forma lamelle incolore, inodore, fusibili a 112°.

479. Naftilendiammina

Viene ottenuta riducendo con polvere di zinco ed acido acetico, oppure con idrosolfito di sodio il colorante proveniente dalla copolazione del cloruro di benzendiazonio con la beta-naftilamina; si veda la preparazione dell'ammino-beta-naftolo al n. 491. La 1-2-naftilendiammina si presenta in cristalli bianchi fogliacei fusibili a 95°.

480. Acido naftionico

I. Con questo nome si indica l'acido 1-naftilammin-4-solfonico $\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{NH}_2.\text{SO}_3\text{H}$ che si ottiene nel modo seguente: in una capsula di porcellana si aggiungono agitando 50 g di alfa-naftilamina a 250 cm³ di acido solforico a 66°Bè; il solfato della base così formato si riscalda su bagno di sabbia a 110°-120 ° per circa 4 ore sino a che un campione della massa addizionato di un eccesso di soda caustica ed estratto con etere non fornisce più della naftilamina per evaporazione del solvente. La miscela è allora versata in circa un L di acqua fredda; l'acido naftionico poco solubile si separa; lo si raccoglie, lo si lava con acqua fredda e lo si fa essiccare all'aria. Siccome nella trasformazione si produce anche una piccola quantità di acido 1-naftilammin-5 solfonico (acido di Laurent), il prodotto greggio è fatto bollire con latte di calce; la soluzione filtrata è concentrata sino a che cominciano a separarsi dei cristalli del sale di calcio dell'acido di Laurent (meno solubile). Dopo separazione di questo si decompongono le acque madri contenenti il naftionato di calcio con acido cloridrico.

II. In commercio si indica comunemente con il nome di acido naftionico il suo sale di sodio che si ottiene sciogliendo l'acido nella quantità necessaria di soda caustica e poi evaporando sino a cristallizzazione; il naftionato sodico cristallizza con 2 molecole di acqua ed è solubile facilmente in acqua.

481. Acidi di Dahl

Con il nome di "acidi di Dahl" viene indicata una miscela degli acidi alfa-naftilammin-4,6-disolfonico (acido D II) ed alfa-naftilammin-4,7-disolfonico (acido D III) che si ottiene per ulteriore

solfoazione dell'acido naftionico. A 300 g di acido solforico fumante contenente 25% di anidride solforica, evitando che la temperatura sorpassi 30°, si aggiungono poco a poco 100 g di acido naftionico ridotto in polvere finissima e si continua a mantenere la miscela in movimento continuo alla temperatura indicata per 2-3 giorni. Si controlla la solfoazione prelevando 6 gocce della miscela, versandole in 10 cm³ di acqua e lasciando in riposo per 5-6 ore; non si deve avere precipitato. Si versa allora tutto il prodotto in acqua, si neutralizza con latte di calce, si filtra e si evapora sino a secchezza la soluzione filtrata; il residuo si polverizza e si estrae con 10 volte il suo peso di alcol a 85%. Si porta così in soluzione principalmente il sale di calcio dell'acido 4,6-disolfonico che dopo distillazione dell'alcol si trasforma in sale sodico facendo bollire con carbonato di sodio. Il residuo della estrazione alcolica è formato essenzialmente dal sale di calcio dell'acido 4,7 disolfonico ed è egualmente trasformato in sale di sodio.

Dai rispettivi Sali di sodio si ottengono gli acidi liberi per decomposizione con acido cloridrico. L'acido 4,6-disolfonico può essere purificato sciogliendolo a caldo nell'alcol a 8%, in cui l'isomero 4,7 è insolubile.

482. Acido alfa-naftilammintrisolfonico

L'acido 1-naftilammin-3,6,8-trisolfonico viene ottenuto partendo dall'acido naftalen-3,6,8-trisolfonico (vedi n. 473). Si procede anzitutto alla sua nitratozione che si può effettuare sul prodotto greggio di solfoazione senza che sia necessario separare l'acido trisolfonico dall'acido solforico.

Ad es. la miscela solfonata proveniente da 50 g di beta-naftalensolfonato di sodio è addizionata a freddo della miscela solfonitrica formata da 21 g di acido nitrico d. 1,4 e da 30 g di acido solforico a 66°Bè, che si aggiunge lentamente sotto agitazione, raffreddando convenientemente in modo che la temperatura si mantenga al di sotto di 25°. Quando tutto il reattivo nitrante è stato versato si lascia in riposo per 3-4 ore. Si procede in seguito alla trasformazione dell'acido 1-nitro-3,6,8-trisolfonico.

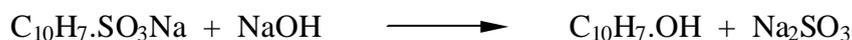
A tale scopo il prodotto della nitratozione è diluito con un po' d'acqua e riscaldato a 40°; lo si addiziona di 50-60 g di limatura di ferro versata a piccole frazioni, nel mentre si agita energicamente. Quando la colorazione gialla dell'acido nitrotrisolfonico è sparita (si constata lasciando cadere una goccia del liquido su un pezzo di carta da filtro), si aggiunge del latte di calce sino a reazione alcalina e si filtra a caldo; il residuo si lava con acqua calda aggiungendo l'acqua di lavaggio al filtrato. Si tratta poi questo con carbonato di calcio; si torna a filtrare e si concentra la soluzione limpida che contiene il sale di sodio dell'acido alfa-naftilammin 3,6,8-trisolfonico sino a pellicola. Acidificando leggermente con acido cloridrico precipita il sale disodico dell'acido, che è solubile nell'acqua, ma poco nell'acido cloridrico diluito e nelle soluzioni di cloruro di sodio. Se si vuole ottenere l'acido 1-naftilammin-3,6,8-trisolfonico si decompone con altro acido cloridrico il sale cristallizzato per raffreddamento e fatto essiccare.

483. Alfa-naftolo

L'alfa naftolo C₁₀H₇.OH si prepara per fusione alcalina dell'alfa-naftalensolfonato di sodio; si procede con il metodo descritto per il beta-naftolo (vedi n. seguente), ma si tiene la temperatura tra 270° e 300°. Il prodotto ottenuto con questo procedimento va purificato per sublimazione riscaldandolo a 280°; cristallizza dal benzolo o dal cloroformio in prismi fondenti a 94°.

484. Beta-naftolo

Il beta-naftolo (2-ossinaftalene) si ottiene per fusione alcalina del beta-naftalensolfonato di sodio:



In un crogiolo di rame o di nichel si riscaldano sino a 280° (il termometro va protetto come è stato indicato al n. 337-II) 300 g di soda caustica addizionata di 30 cm³ di acqua; quando tale temperatura

è stata raggiunta si introducono molto rapidamente, nel mentre si rimescola, 100 g di beta-naftalensolfonato di sodio in polvere finissima avendo cura di evitare ogni proiezione della massa fusa e che la temperatura scenda sotto i 260°-265°. Solo quando il solfonato sodico è stato introdotto si porta la temperatura a 320° sino a che il prodotto della fusione, dapprima schiumoso per lo sviluppo del vapore acqueo, si è trasformato in un liquido vischioso giallo bruno galleggiante sopra uno strato più denso e meno colorato. Normalmente sono sufficienti 5 minuti per raggiungere questo risultato alla temperatura di 320°. Si cola allora lo strato superiore sopra una lastra di rame a bordi rialzati ove lo si lascia raffreddare. Il prodotto solido formato dal beta-naftolato di sodio, si rompe in piccoli pezzi, i quali si sciolgono in acqua bollente; la soluzione calda acidificata con acido cloridrico al 15% lascia separare il beta-naftolo.

Dopo raffreddamento lo si raccoglie, lo si lava con acqua bollente. Forma cristalli prismatici monoclini che fondono a 112°.

455. Etere metilico del beta-naftolo

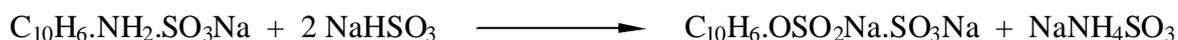
I. Questo composto $C_{10}H_7.OCH_3$ viene in commercio con i nomi di “yara-yara, nerolina, ecc.” ed è usato in profumeria per il suo odore simile a quello dei fiori di arancio. Lo si prepara facendo agire il solfato dimetilico sul naftolato di sodio procedendo come è stato indicato per l’anisolo (vedi n. 346). Si presenta in squamette bianche fondenti a 70°.

II. Si può ottenerlo riscaldando a bagno maria per 3-4 ore in apparecchio a ricadere 10 g di beta-naftolato sodico secco con 9,5 g di ioduro di metile e 50 cm³ di alcol metilico; si distilla poi l’eccesso di alcol ed il ioduro alchilico inalterato, si lava il residuo con acqua e lo si fa cristallizzare dall’etere.

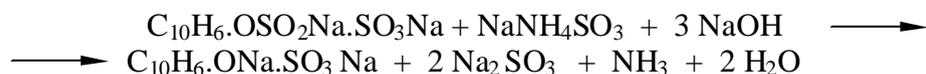
486. Acido di Neville e Winther

È l’acido alfa-naftol-4-solfonico $C_{10}H_6.OH.SO_3 H$ indicato in commercio anche con il nome di “acido N. W.”. Lo si prepara facendo bollire per parecchie ore in apparecchio a ricadere una miscela di 50 g di naftionato sodico, 400 cm³ di bisolfito sodico d. 1,37 e 100 cm³ di acqua sino a che una porzione del liquido reagente non fornisce più un precipitato bianco di acido naftionico quando venga acidificata con acido cloridrico.

Il derivato solfitino formatosi secondo l’equazione:



Passa allo stato di 1-naftalen-4-solfonato di sodio quando si alcalinizza il prodotto della reazione con una soluzione di soda caustica e si fa bollire:



È necessario mantenere durante tutto il tempo di decomposizione una reazione alcalina. Quando cessa lo sviluppo dell’ammoniaca si acidifica nettamente con acido cloridrico e si torna a far bollire per allontanare l’anidride solforosa. Per raffreddamento, preceduto se è necessario da una concentrazione, l’acido naftolsolfonico si depona in tavole trasparenti fusibili a 170° decomponendosi.

487. Acido di Schaeffer

L’acido beta-naftol-6-solfonico $C_{10}H_6.OH.SO_3 H$ viene preparato allo stato di sale di sodio per solfonazione del beta-naftolo. Si introducono rimescolando 50 g del naftolo polverizzato in 120 g di

acido solforico monoidrato (al 100%) e si riscalda la miscela omogenea a 100° sino a che una goccia del liquido lasciata cadere in qualche cm³ di acqua non lascia più separare il beta-naftolo. In media sono sufficienti 3 ore di riscaldamento. Si versa il prodotto della reazione in circa mezzo L di acqua e si trasformano gli acidi nei rispettivi sali di calcio introducendo poco a poco una poltiglia acquosa di carbonato di calcio; senza filtrare si aggiunge una soluzione calda di solfato di sodio in leggero eccesso (un po' del prodotto filtrato non deve più intorbidare per addizione di altro solfato sodico). Si filtra, si lava il residuo con acqua aggiungendo le acque di lavaggio al filtrato che poi si concentra sino a ridurlo a poco più di 400-450 cm³. Lo si addiziona allora di circa 100 g di sale da cucina, per cui il sale sodico dell'acido di Schaeffer che è poco solubile nell'acqua salata si depona. Si lascia a sé per un giorno agitando di tanto in tanto. Si raccoglie poi il prodotto cristallizzato, lo si sprema e lo si fa asciugare. L'acqua madre contiene il sale sodico dell'acido R (acido 2-naftol-3,6-disolfonico).

488. Acido R

I. È l'acido beta-naftol-3,6-disolfonico e lo si recupera dalle acque madri della preparazione dell'acido di Schaeffer; esse vengono concentrate e lasciate poi raffreddare sino a che il sale acido si deposita; per trattamento con acido cloridrico si mette in libertà l'acido disolfonico.

II. Viene preparato riscaldando a 120° il beta-naftolo con una quantità di acido solforico maggiore di quella impiegata nella fabbricazione dell'acido di Schaeffer, ad es. 50 g di naftolo 250 g di acido solforico monoidrato, sino a che alcune gocce del prodotto della reazione addizionate di acqua e di un eccesso di nitrito sodico non forniscono più una colorazione rossa eosina intensa, segno che l'acido di Schaeffer formatosi in precedenza è passato allo stato di acido 3,6-disolfonico.

Si versa il prodotto della reazione in acqua, si aggiunge del carbonato di calcio sino a neutralizzazione e poi si trasforma il sale di calcio dell'acido disolfonico nel sale di sodio facendolo bollire con carbonato sodico. Dalla soluzione saturata di sale da cucina si separa il sale dell'acido R.

489. Alfa-nitroso-beta-naftolo

I. Il 1-nitroso-2-naftolo C₁₀H₆.NO.OH che nella forma tautomera C₁₀H₆:O:NOH è la 1,2-naftochinon-1-ossima, si ottiene per azione del nitrito di sodio sopra il beta-naftolo in presenza di cloruro di zinco. In un pallone unito ad un refrigerante a ricadere si portano alla ebollizione 15 g di beta-naftolo e 14 g di cloruro di zinco fuso in 115 cm³ di alcol e dopo aver aggiunto 7,5 g di nitrito sodico sciolto in egual peso di acqua si fa ancora bollire per circa un'ora. Si lascia in riposo per 10-12 ore, si raccoglie alla pompa il sale di zinco della nftochinonossima colorato in rosso bruno, lo si lava con alcol freddo e successivamente lo si sospende in una soluzione di 15 g di soda caustica in 150 cm³ di acqua. La poltiglia viene riscaldata su bagno maria per qualche ora sino a completa trasformazione del sale di zinco in sale di sodio colorato in verde. Dopo raffreddamento si filtra, si lava il prodotto con acqua e lo si decompone con acido cloridrico diluito; si depona il nitroso-naftolo colorato in giallo aranciato che si purifica ripetendo il trattamento con la soluzione di soda caustica e la precipitazione con acido cloridrico. Il prodotto depurato si fa ricristallizzare da una miscela di benzene e ligroina; si hanno cristalli fondenti a 112°.

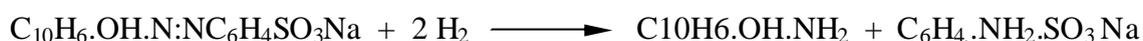
II. Può essere preparato anche nel modo seguente: si sciolgono 10 g di beta-naftolo in una soluzione di 4 g di soda caustica in 100 cm³ di acqua riscaldando a 50°, si aggiungono in seguito 5 g di nitrito sodico sciolti in 10 cm³ di acqua e raffreddando con ghiaccio si introduce, quando la temperatura è scesa a 0° dell'acido solforico al 25% sino a netta colorazione blu alla cartina rosso Congo. Questo acido va versato poco a poco sotto agitazione entro 2-3 ore. Si lascia in riposo per 24 ore, poi si raccoglie il nitroso-naftolo separatosi, lo si lava con acqua fredda e lo si fa cristallizzare dalla miscela di benzene e ligroina.

490. **Giallo naftolo S**

Questo colorante è il sale potassico dell'acido 2,4-di nitro-alfa-naftolsolfonico e si prepara ad es. nel modo seguente: si impastano 10 g di alfa-naftolo ridotto in polvere finissima con 40 g di acido solforico a 66°Bè riscaldato a 100°; si porta la temperatura a 120° e la si mantiene per 3- 4 ore sino a solfonazione completa. Si versa poi il prodotto in 60 cm³ di acqua agitando energicamente e quando la temperatura è scesa a circa 30° si introduce la soluzione in 20 g di acido nitrico concentrato, mantenendo la temperatura costantemente sotto i 30°-35°. Il nitroderivato è raccolto, lavato con una soluzione satura di cloruro sodico sino a neutralità, poi dopo essere stato spappolato in acqua a 80° è salificato con carbonato potassico; per addizione di cloruro potassico si determina la precipitazione del colorante, il quale è raccolto e seccato sopra una piastra porosa o su più fogli di carta da filtro.

491. **Ammino-beta-naftolo**

L'1-ammino-beta-naftolo C₁₀H₆.NH₂.OH si prepara per riduzione dell'arancio II; la molecola di questo colorante si spezza nel gruppo azoico e dà origine all'amminonaftolo e al solfanilato sodico:



Si sciolgono ad es. 10 g del colorante (vedi n. 333) in circa 100 cm³ di acqua calda e vi si aggiungono a piccole porzioni sotto agitazione circa 10-12 g di idrosolfito sodico sino a che si è raggiunta la decolorazione del liquido. Il solfanilato sodico rimane disciolto (per addizione di acido cloridrico precipita l'acido solfanilico), mentre l'amminonaftolo si separa allo stato solido; viene raccolto dopo raffreddamento, lavato ed asciugato all'aria.

492. **Acido H**

Si indica con questo nome l'acido 1-ammino-8-naftol-3,6-disolfonico, messo in commercio allo stato di sale di sodio acido C₁₀H₄.NH₂.OH.SO₃H.SO₃Na; lo si prepara per fusione alcalina dell'acido alfa-naftilammin-3,6,8-trisolfonico (vedi n. 473). Ad es. si fondono in un crogiolo di nichel o di rame 100 g di soda caustica con 10 cm³ di acqua e quando la temperatura ha raggiunto i 180° (il termometro deve essere protetto come è indicato al n. 337-II) si aggiungono agitando 50 g del sale disodico dell'acido trisolfonico polverizzato e secco, avendo cura di evitare proiezioni della massa fusa. Quando questa è diventata fluida e limpida si lascia raffreddare, si pone il crogiolo in una capsula di porcellana contenente dell'acqua e riscaldando si porta in soluzione il prodotto solido. Acidificando con acido cloridrico e riscaldando per scacciare l'anidride solforosa proveniente dal solfito sodico formatosi nella reazione si determina la formazione del sale acido dell'acido H, il quale cristallizza per raffreddamento. Si lascia a sé per 24 ore agitando di tanto in tanto per facilitare la formazione dei cristalli, poi si raccolgono questi e si fanno asciugare.

493. **Alfa-naftochinone**

L'alfa-naftochinone o 1,4-naftochinone C₁₀H₆:(O)₂ si prepara ossidando il naftalene con acido cromico ed acido acetico. In un grosso bicchiere raffreddato con ghiaccio si versa una soluzione di 10 g di acido cromico in 75 g di acido acetico a 80% e si aggiunge poco a poco, agitando senza interruzione, una soluzione di 10 g di naftalene in 100 g di acido acetico glaciale; si lascia poi in riposo per 3 giorni alla temperatura ordinaria, agitando di tanto in tanto. Diluendo poi il prodotto con circa un L di acqua, l'alfa-naftochinone precipita. Lo si raccoglie e dopo lavaggio ed essiccamento lo si cristallizza dal benzolo o dal cloroformio. Forma cristalli lamellari od aghiformi gialli fondenti a 125°.

494. **Beta-naftochinone**

Il 1,2-naftochinone è ottenuto ossidando l'alfa-ammino-2-naftolo (vedi n. 498). Ad es. 25 g di questo composto ridotto in polvere fina sono spappolati in una miscela fredda di 30 cm³ di acido solforico concentrato e di 120 cm³ di acqua; la sospensione è versata in piccolo getto agitando in 15 g di bicromato potassico sciolti in 200 cm³ di acqua, raffreddando con ghiaccio. Il beta-naftochinone si separa immediatamente; lo si raccoglie e dopo lavaggio ed essiccamento lo si cristallizza dall'etere (cristalli agghiformi rossi) o dal benzene (pagliette aranciate).

495. **Beta-naftoidrochinone**

Il 1,2-diossinaftalene C₁₀H₆(OH)₂, chiamato anche beta-naftoidrochinone, si prepara riducendo il beta-naftochinone con una soluzione acquosa di anidride solforosa; l'operazione si conduce nel modo indicato per l'idrochinone (vedi n. 360). Si hanno cristalli bianchi fondenti a 60°, poco solubili in acqua.

496. **1,5-Diossinaftalene**

Questo composto si ottiene per fusione alcalina del 1,5-naftalendisolfonato sodico (vedi n. 469); si portano 50 g di questo sale e 150 g di soda caustica a 250°-260° e si continua il riscaldamento sino a che la fine della reazione è constatata nel modo seguente. Si scioglie circa 1 g della massa in 40 cm³ di acqua, si filtra, si lascia raffreddare e si divide la soluzione in 2 volumi eguali. Al primo si aggiungono circa 1,5 g di bicarbonato sodico sino a che comincia a formarsi un leggero intorbidimento, poi una soluzione di benzidina tetraazotata sino a che deponendo una goccia del liquido sopra un foglio di carta da filtro e lasciando cadere sopra una goccia di soluzione di naftionato sodico si osserva una colorazione bruna pallida. A questo punto si aggiunge l'altro volume della soluzione e poscia 2 g di bicarbonato sodico. Se la fusione è giunta al termine si deve produrre una precipitazione completa della sostanza colorante formatasi (fiocchi blu) e la soluzione non deve apparire colorata in violetto. Quando la prova di controllo ha accertato che tutto il naftalendisolfonato sodico si è trasformato nel dinaftolato sodico si scioglie il prodotto nella quantità necessaria di acido cloridrico diluito; il diossinaftalene si separa in fiocchi bianchi fusibili a 265°.

497. **Di naftolo**

Il dibeta-di naftolo C₁₀H₆OH-C₁₀H₆OH si ottiene per ossidazione moderata del beta-naftolo mediante cloruro ferrico. Ad es. circa 15 g di beta-naftolo sono sospesi in 600 cm³ di acqua e portati alla ebollizione in apparecchio a ricadere; dall'alto del refrigerante si fa colare poco a poco una soluzione di 28 g di cloruro ferrico cristallizzato in 60 cm³ di acqua addizionata di qualche cm³ di acido cloridrico.

Dopo breve tempo le gocce oleose del naftolo fuso scompaiono e si depongono dei fiocchi cristallini del di naftolo. Si prolunga l'ebollizione per qualche tempo, poi si filtra a caldo la massa cristallina, che si lava con acqua calda, si asciuga all'aria e si ricristallizza dal toluene.

Si hanno pagliette bianche fondenti a 216°.

498. **Antranolo**

I. L'antranolo o monoossiantracene si ottiene per riduzione dell'antrachinone (vedi n. seguente). Si fanno bollire 10 g di antrachinone con 500 g di acido acetico glaciale e 25 g di stagno polverizzato, si aggiungono 10 cm³ di acido cloridrico concentrato e si continua a far bollire aggiungendo di tanto in tanto nuovo acido cloridrico. La fine della reazione è indicata dal fatto che un campione del

liquido bruno raffreddato non lascia depositare antrachinone. Si versa allora il prodotto in 500 cm³ di acqua cloridrica, si separa l'antranolo precipitato, lo si lava e dopo essiccamento lo si purifica per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale; fonde a 150° circa.

II. Si può anche procedere nel modo seguente: si sciolgono 10 g di antrachinone in 150 g di acido solforico a 66°Bè, si aggiungono poco a poco agitando 25 g di polvere di alluminio avendo cura che la temperatura non superi i 30°; la soluzione solforica gialla diventa poco a poco più scura, poi si chiarifica e diventa incolore. Si versa allora la massa in un L di acqua, si fa bollire per qualche tempo, si filtra, si lava, si secca e si ricristallizza dall'acido acetico.

499. **Antrachinone**

I. Questo importante chinone C₁₄H₈O₂ si ottiene ossidando l'antracene con acido cromico (bicromato sodico ed acido solforico). Si sciolgono ad es. 95 g di bicromato sodico in un L di acqua e nella soluzione si spappolano 100 g di antracene impalpabile; si porta all'ebollizione e si aggiungono lentamente 145 g di acido solforico a 66°Bè diluiti con 100 cm³ di acqua. Si fa bollire ancora per 2 ore sostituendo l'acqua che evapora. Si filtra, si lava a fondo con acqua e si fa essiccare. L'antrachinone greggio così ottenuto si riscalda a 120° con due volte e mezzo il suo peso di acido solforico a 66°Bè per circa tre ore, onde allontanare per ossidazione o per solfonazione le impurità presenti; si versa poi in 3 volumi di acqua e si separa l'antrachinone rimasto inalterato per filtrazione. Si completa la purificazione per sublimazione o per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale o dal benzene oppure dall'anilina; aghi gialli fondenti a 285°.

II. Poiché anche ridotto per triturazione in polvere molto fina l'antracene non è completamente intaccato dalla miscela solfocromica, si ottiene l'antrachinone con resa migliore procedendo nel modo seguente: 10 g di antracene greggio sono fatti bollire con 120 g di acido acetico glaciale in un pallone da 500 cm³ unito ad un refrigerante a ricadere e riscaldato a fiamma diretta.

Quando tutto è sciolto si aggiunge goccia a goccia dall'alto del refrigerante, nel mentre si mantiene una viva ebollizione, una soluzione di acido cromico preparata sciogliendo 20 g di anidride cromica in 15 cm³ di acqua ed aggiungendo in seguito 75 cm³ di acido acetico glaciale. Dopo circa un'ora l'ossidazione è terminata; si lascia allora raffreddare il liquido e lo si versa sotto continua agitazione in circa 500 cm³ di acqua, poi dopo riposo per qualche ora si raccoglie l'antrachinone, si lava prima con una soluzione diluita e calda di soda caustica, poi con acqua fredda e dopo essiccamento si purifica il prodotto per sublimazione o per cristallizzazione.

500. **Acido antrachinon-alfa-solfonico**

L'acido antrachinon-alfa-solfonico C₁₄H₇O₂.SO₃H si ottiene solforando l'antrachinone con oleum in presenza di un sale di mercurio. Il suo sale di potassio viene preparato mescolando intimamente 10 g di antrachinone polverizzato con 0,5 g di solfato mercurioso e riscaldando la miscela a 150° per un'ora con 12 g di oleum al 20% di anidride solforica; si versa poi la massa in 150 cm³ di acqua, si fa bollire, si filtra l'antrachinone inalterato e si addiziona il filtrato, portato a 70° – 80°, di 6 cm³ di una soluzione satura di cloruro potassico. L'antrachinon-alfa-solfonato di potassio si separa in pagliette brillanti, giallo chiare. Si filtrano a caldo, si lavano con acqua fredda e si fanno essiccare.

501. **Acido antrachinon-beta-solfonico**

La solfonazione dell'antrachinone con oleum fatta in assenza dei composti del mercurio conduce all'acido beta, che si adopera nella sintesi dell'alizarina allo stato di sale potassico, chiamato nel linguaggio tecnico "sale di argento". In un pallone da 500 cm³ posto su bagno di sabbia si introducono 50 g di acido solforico fumante a circa 50% di anidride solforica e poi 50 g di antrachinone ridotto in polvere fina; si riscalda in seguito molto lentamente in modo che la temperatura raggiunga i 160° in un'ora. L'antrachinone si scioglie poco a poco nell'oleum

colorandosi in bruno aranciato. Si riscalda ancora per 45-60 minuti a 160°, poi si versa in piccolo getto il liquido denso in 500 cm³ di acqua calda, si fa bollire fortemente per qualche minuto poi si separa per filtrazione l'antrachinone rimasto inalterato. Il liquido filtrato si neutralizza a caldo con soda caustica concentrata; per raffreddamento l'antrachinon-beta-solfonato di sodio si depone in pagliette quasi incolore, di aspetto argenteo, che si raccolgono, si lavano con acqua fredda e si fanno essiccare all'aria. Dalle acque madri per concentrazione si recupera una nuova quantità di "sale di argento", ma se si spinge eccessivamente la concentrazione cristallizza anche il solfato di sodio ed una certa quantità di antrachinondisolfonato sodico formatosi nella solfonazione.

502. Cloroantrachinone

Per ottenere il beta-cloro-antrachinone è necessario preparare dapprima l'acido o-clorobenzoilbenzoico C₆H₄Cl.CO.C₆H₄COOH. A tale scopo in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere si sciolgono a caldo 10 g di anidride ftalica in 100 cm³ di monoclorobenzene e si aggiunge del cloruro di alluminio anidro a piccole porzioni distanziate sino a che cessa lo sviluppo di acido cloridrico, il che richiede anche 1-2 ore. Si versa in seguito in acqua, si trasforma il sale di alluminio dell'acido clorobenzoilbenzoico che si è separato nel sale di sodio addizionandolo a caldo di un leggero eccesso di carbonato sodico, si filtra e nel filtrato per addizione di acido solforico diluito si determina la precipitazione dell'acido clorobenzilbenzoico. Questo è raccolto, fatto bollire a lungo con acqua per sciogliere l'acido ftalico inalterato e poi si fa cristallizzare dal benzene.

Per trasformarlo in beta-cloroantrachinone lo si riscalda per qualche ora a 150°-160° con 10 volte il suo peso di acido solforico a 66°Bè; dopo raffreddamento si versa in acqua, si raccoglie il cloroantrachinone separatosi, lo si lava, lo si secca e lo si purifica sciogliendolo in benzene caldo, da cui viene riprecipitato mediante acido acetico¹.

503. Amminoantrachinone

Il 2-amminoantrachinone (beta - amminoantrachinone) si prepara riscaldando in autoclave 1 p. di antrachinon-beta-solfonato di sodio con 10-12 p. di ammoniaca concentrata; le quantità dei due prodotti reagenti dipendono dalla capacità dell'autoclave che deve essere riempita solo per metà. Si porta progressivamente la temperatura sino a 180° e la si mantiene in questo limite per 6 ore. Dopo raffreddamento si raccoglie l'amminoantrachinone su un filtro, lo si lava con acqua calda e si fa asciugare. Forma cristalli aghiformi rossi fusibili a 302°.

504. Metilantrachinone

Il 2-metilantrachinone viene preparato partendo dall'acido 2-p-toluilbenzoico C₆H₄(CO.C₆H₄.CH₃)COOH per trattamento con oleum. Ad una miscela di 50 g di anidride ftalica e 200 g di toluene si aggiungono 100 g di cloruro di alluminio anidro in polvere; si produce ben presto una viva reazione accompagnata da sviluppo di calore e di fumi di acido cloridrico. Dopo 8-10 ore si aggiunge dell'acqua, si allontana l'eccesso di toluene per distillazione in corrente di vapore, si decanta lo strato acquoso (per acidificazione fornisce dell'acido ftalico che non ha reagito) ed il residuo si fa bollire per alcune ore con un eccesso di carbonato sodico. Dopo filtrazione, si acidifica il filtrato e si raccoglie l'acido toluoilbenzoico. Dopo averlo asciugato se ne prendono 50 g e si sciolgono in 450 g di oleum al 20% di anidride solforica riscaldando per circa 2 ore su bagno maria; si lascia raffreddare, si versa agitando in acqua, si raccoglie il metilantrachinone e dopo lavaggio lo si fa asciugare. Fonde a 177°.

¹ Questa sintesi corrisponde a quella per cui si ottiene l'antrachinone riscaldando l'acido benzoilbenzoico (vedi n° 450) per circa un'ora a 150° con acido solforico concentrato.

505. Alizarina

I. L'alizarina o 1,2-diossiantrachinone viene ottenuta sinteticamente per fusione alcalina-ossidante dell'antrachinon-beta-solfonato di sodio. Si fanno sciogliere in un'autoclave di ferro 150 g di soda caustica assieme a 150 cm³ di acqua, si aggiungono 50 g del sale dell'acido solfonico e 9 g di clorato sodico sciolti in 50 cm³ di acqua e si riscalda la miscela per 20 ore a 160°-170°. Dopo raffreddamento la massa fusa, colorata in violetto cupo, viene trattata con molta acqua bollente. La soluzione filtrata per acidificazione con acido cloridrico lascia deporre l'alizarina in fiocchi giallo bruni, i quali sono raccolti, lavati con acqua calda sino a neutralità e poi essiccati. Per ottenere l'alizarina cristallizzata la si scioglie a caldo in acido acetico glaciale o meglio la si fa sublimare a 300°; si ottengono cristalli aghiformi rossi.

II. La preparazione dell'alizarina può essere effettuata senza autoclave procedendo come segue: si sciolgono 30 g di clorato sodico in 100 cm³ di acqua calda, si aggiungono 300 g di soda caustica e successivamente 100 g di antrachinone ridotto in polvere fina; la miscela si riscalda in un recipiente di ferro aperto immerso in bagno di olio portando la temperatura a 200° circa e prolungando il riscaldamento sino a che tutto il clorato alcalino è decomposto. Si scioglie allora la massa fusa in acqua calda ed allo scopo di trasformare in antrachinone l'ossiantranolo che può essersi formato, si fa passare nella soluzione per qualche tempo una corrente di aria. Si precipita poi l'alizarina con latte di calce, si filtra, si decompone l'alizarinato di calcio con acido cloridrico; l'alizarina si separa assieme all'antrachinone inalterato e per purificarla la si fa bollire con soda caustica, tornando a precipitarla dopo nuova filtrazione.

506. Chinizarina

Il 1,4-diossiantrachinone o chinizarina può venir ottenuto nel modo seguente: in 120 g di acido solforico a 66°Bè si introducono lentamente 10 g di nitrito sodico; si aggiungono 7 g di antrachinone, circa un g e mezzo di solfato mercurio e si riscalda a 165°-170° sino a che la massa ha preso una colorazione rosso bruna omogenea. Dopo raffreddamento si versa in acqua, si aggiunge un eccesso di soda caustica e si fa bollire per distruggere le piccole quantità di purpurina che si sono formate. Dopo filtrazione si decompone il filtrato con acido cloridrico; la chinizarina precipita in piccoli cristalli fondenti a 200°-202°.

507. Nitroalizarina

La beta-nitroalizarina o 1,2-diossi-3-nitroantrachinone viene preparata nel modo che segue: 100 g di acido acetico glaciale ed alla miscela si aggiungono lentamente 60 g di acido nitrico a 42°Bè; si produce un moderato sviluppo di calore e per raffreddamento la nitroalizarina si rapprende in una massa cristallina. Si filtra, si tratta il prodotto insolubile con una soluzione calda di carbonato potassico; lasciando raffreddare si separa il nitroalizarinato potassico, mentre il derivato potassico dell'alizarina non trasformata rimane in soluzione. Si torna a filtrare, si lava il precipitato e lo si decompone con la quantità necessaria di acido cloridrico.

508. Blu di alizarina

I. Questo colorante a mordente, considerato come una diossiantrachinonchinolina, si ottiene riscaldando la beta-nitroalizarina con glicerina ed acido solforico (reazione della crinolina). Si porta lentamente a 90° una miscela di 20 g della nitroalizarina, 30 g di glicerina e 100 g di acido solforico concentrato; ad un certo momento la reazione si inizia e la temperatura sale a 150°. Si aggiunge poi dell'acqua, si fa bollire per qualche tempo, si lascia raffreddare e si raccoglie il colorante formatosi;

dopo lavaggio prolungato con acqua calda ed essiccamento lo si fa cristallizzare dal benzolo. Cristalli violetti bruni, fondenti a 270°.

II. Il blu di alizarina solubile o “blu di alizarina S” è il prodotto di addizione che il blu di alizarina forma con il bisolfito sodico. Per prepararlo si agitano 20 g di blu di alizarina con 50 cm³ di acqua e 50 cm³ di bisolfito sodico a 35°Bè; si lascia a contatto per 24 ore, poi si filtra per separare il blu di alizarina inalterato e dal filtrato si precipita il colorante per addizione di sale.

509. **Purpurina**

Con questo nome viene indicato il 1,2,4-triossiantrachinone, la cui preparazione si effettua come segue. Si introducono lentamente 10 g di nitrito sodico in 140 g di acido solforico a 66°Bè, poi si aggiungono 7 g di antrachinone macinato, 1,5 g di solfato mercurio e 1 g di acido metaarsenico d. 2; si riscalda rapidamente per iniziare la reazione che porta la temperatura a 210°-220°. Questa si mantiene sino a che una porzione del prodotto sciolta in soda caustica fornisce la colorazione rossa caratteristica della purpurina. Dopo raffreddamento si versa allora in acqua, si fa bollire e si filtra; il prodotto solido è fatto bollire con carbonato sodico e dalla soluzione filtrata si precipita la purpurina mediante acido cloridrico.

510. **Bordeaux di alizarina.**

Il bordeaux di alizarina o 1,2,5,8-tetraossiantrachinone, chiamato anche chinalizarina, si ottiene per ossidazione dell'alizarina con oleum e successiva saponificazione dell'etere solforico del tetraossiantrachinone formatosi. In un bicchiere di porcellana si introducono 100 g di acido solforico fumante al 70% di anidride solforica e si aggiungono a piccole porzioni agitando 10 g di alizarina secca e macinata evitando che la temperatura si innalzi sopra 35°- 40°; si lascia la miscela reagire per 24 e più ore sino a che un campione si scioglie completamente in soda caustica dando un liquido rosso giallastro la cui tinta corrisponda a quella fornita da un prodotto preso come tipo. Si aggiungono allora 200 g di acido solforico a 66°Bè, si versa il tutto in 300 cm³ di acqua e ghiaccio, per cui l'etere monosolforico del bordeaux di alizarina insolubile si depone. Lo si raccoglie, lo si lava con acqua e lo si scioglie in un leggero eccesso di soda caustica calda; si precipita poi il colorante acidificando la soluzione con acido cloridrico, lo si filtra e dopo lavaggio lo si fa essiccare. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in squamette aranciate.

511. **Alizarina cianina R**

Il colorante di questo nome è il 1,2,4,5,8,-pentaossiantrachinone e viene ottenuto riscaldando 10 g di bordeaux di alizarina con 200 g di acido solforico a 66°Bè e aggiungendo alla soluzione 12 g di biossido di manganese macinato, che va introdotto a piccole porzioni sotto agitazione. Il calore che si libera nella ossidazione non è sufficiente per condurre a termine la reazione, che si completa riscaldando a 100° sino a che il colore della soluzione solforica passa dal violetto al blu. Si cessa di riscaldare quando due esami consecutivi dimostrano che non si è più prodotto un cambiamento di colore. Dopo aver aggiunto 1200 cm³ di acqua, si filtra, si scioglie il residuo in soda caustica e si riprecipita il colorante per acidificazione con acido cloridrico.

512. **Blu indantrene**

Il colorante al tino indicato con il nome di “blu indantrene A” o meglio irdantrone A viene ottenuto per fusione alcalina ossidante del 2-amminoantrachinone. Si riscaldano in una capsula di nichel 250 g di potassa caustica addizionati di un po' di acqua e quando la temperatura ha raggiunto i 200° (il termometro deve essere protetto nel modo indicato al n. 337 – II) si aggiungono 10 g di nitrato

potassico e successivamente 50 g dell'amminoantrachinone polverizzato. Si porta la temperatura a 250° rimescolando e dopo circa mezz'ora si lascia raffreddare la massa fusa, la si sminuzza e la si fa bollire con acqua. Si raccoglie per filtrazione l'indantrone A accompagnato da una piccola quantità di indantrene B. Per purificarlo si utilizza la differente solubilità nella soda caustica diluita dei loro derivati di riduzione. A tale scopo 50 g del prodotto greggio vengono spappolati in circa 5 L di acqua riscaldata a 60°-70°; dopo aver aggiunto 100 g di soda caustica al 25% si introduce a piccole porzioni e sotto agitazione dell'idrosolfito di sodio in polvere sino a che tutto il colorante è passato in soluzione allo stato di leucoderivato. Per riposo a freddo si depone poco a poco il sale sodico del diidrossiindantrene sotto la forma di cristalli aghiformi blu con riflessi metallici, i quali si raccolgono e dopo lavaggio con un po' di soda caustica addizionata di una piccola quantità di idrosolfito sodico, si portano in soluzione nell'acqua bollente. Facendo passare una corrente di aria nella soluzione l'indantrene A passa allo stato di povere insolubile di color blu cupo; cristallizza dalla crinolina in aghi ricurvi simili all'indaco.

Le acque madri, dopo la separazione dell'indantrone A, lasciano separare l'indantrone B come polvere verde per insufflamento di aria.

513. Flavantrone

Il flavantrone R, comunemente chiamato flavantrene o giallo indantrene G, si prepara riscaldando a 60°-80° in bagno di olio 35 g di pentacloruro di antimonio e 100 g di nitrobenzene, a cui si aggiungono poco a poco 10 g di 2-amminoantrachinone; quando questo è stato tutto introdotto si mantiene la miscela a dolce ebollizione per circa un'ora. Per riposo il flavantrone si separa in aghi bruni, che si raccolgono e si lavano prima con un po' di nitrobenzene poi con etere.

514. Acridone

Si ottiene dall'acido fenilantranilico (vedi n. 448) per eliminazione di una molecola di acqua. Si riscaldano su bagno maria per circa un'ora 10 g di acido fenilantranilico con 70 cm³ di acido solforico concentrato; al liquido giallo verdastro fluorescente si aggiunge in seguito lentamente ed agitando un egual volume di acqua ghiacciata. Si raccoglie il precipitato formatosi, lo si fa bollire per alcuni minuti con carbonato sodico al 5% per allontanare l'acido fenilantranilico inalterato e dopo nuova filtrazione si fa essiccare l'acridone rimasto. Cristallizza dall'anilina bollente in aghi gialli fondenti a 354°.

515. Fenantrenchinone

In una capsula di porcellana si riscalda una miscela di 90 g di acido solforico concentrato, 150 cm³ di acqua e 30 g di bicromato potassico e vi si introducono poco a poco 10 g di fenantrene polverizzato. Quando la reazione dapprima assai vivace si è calmata si aggiungono ancora a piccole porzioni altri 30 g di bicromato e si fa bollire per 2-3 ore. Dopo raffreddamento si aggiunge un eccesso di acqua, si raccoglie il fenantrenchinone, lo si lava, lo si asciuga e per purificarlo lo si trasforma nella combinazione bisolfitica agitandolo con una soluzione di bisolfito sodico. Dalla combinazione bisolfitica viene poi liberato per trattamento con un leggero eccesso di acido cloridrico. Cristalli aranciati fondenti a 205°.

516. Benzantrone

Il 1,9-benzantrone (10) si ottiene riscaldando l'antranolo con glicerina ed acido solforico. Si sospendono 10 g di antranolo macinato in 150 g di acido solforico a 62°Bè. e dopo aver aggiunto 12 g di glicerina a 28°Bè si porta lentamente la temperatura a 120° e si mantiene questa per 1-2 ore. Il prodotto della reazione colorato in rosso si lascia raffreddare e si versa in un eccesso di acqua; i

flocchi verdastri che si separano vengono raccolti, lavati e fatti bollire con circa 12 volte il loro peso di soda caustica a 1%. Dopo nuova filtrazione, si lava, si fa essiccare e poi cristallizzare dall'alcol bollente. Il benzantrone forma cristalli aghiformi gialli fusibili a 170°.

517. Furfurolo

L'aldeide furilica o furfurolo $C_4H_3O.CHO$ viene preparata per idrolisi dei pentosani provocata da un acido minerale. Come materia prima si impiega la crusca, le lolle dei cereali, i tutoli del granoturco macinati, i gusci delle arachidi, ecc. Ad es. in un pallone della capacità di 2 L si pongono 800 cm³ di acqua, 200 g di acido solforico e 200 g di crusca, poi si unisce il pallone ad un refrigerante discendente e si riscalda all'ebollizione. Il furfurolo è trascinato dal vapor acqueo. Quando sono stati raccolti 500-600 cm³ di distillato si neutralizza questo con carbonato sodico, lo si addiziona di 150 g di sale da cucina e lo si sottopone ad una nuova distillazione raccogliendo i primi 150 cm³ di liquido. Si satura il distillato di sale e poi si estrae il furfurolo con etere ripetendo l'estrazione. Gli estratti eteri sono riuniti, privati del solvente per distillazione su bagno maria; il residuo formato dall'aldeide furilica greggia si rettifica raccogliendo la frazione che passa a 160°-162°.

518. Tiofene

I. Il tiofene C_4H_4S può venir ricavato dal benzene greggio nel modo seguente: si prende 1 L di benzene e lo si sbatte vigorosamente con 100 cm³ di acido solforico concentrato sino a che una porzione del benzene separatosi per riposo non fornisce più, per addizione di isatina e di acido solforico, la caratteristica colorazione blu dovuta al tiofene. Si separa lo strato acido, lo si diluisce con acqua e lo si satura di carbonato di piombo addizionato a piccole porzioni. Il sale di piombo è raccolto, essiccato, mescolato con un quarto del suo peso di cloruro ammonico e sottoposto alla distillazione secca in una storta di ferro. Il distillato è lavato con acqua alcalinizzata mediante carbonato potassico, poi è asciugato su cloruro di calcio fuso e rettificato, raccogliendo il liquido che passa a 84°, il quale contiene il tiofene assieme ad altri prodotti. Lo si scioglie in seguito in 100 volumi di ligroina e si torna ad agitare con acido solforico concentrato; dopo aver separato lo strato acido si sottopone questo alla distillazione in corrente di vapore. Il tiofene distillato è separato, essiccato su cloruro di calcio fuso e rettificato; bolle a 84°.

II. Allo stato di maggior purezza viene preparato sottoponendo alla distillazione secca una miscela di succinato sodico e di pentasolfuro di fosforo.

519. Indolo

I. L'indolo C_8H_7N può venir ricavato dai prodotti della digestione tripsinica o della fermentazione putrida delle sostanze albuminoidi; la resa è assai piccola poiché il triptofano (acido beta-indol-alfa-aminopropionico) da cui proviene è contenuto in dette sostanze in quantità limitata. Comunque il procedimento applicabile è il seguente: 300 g di sieroalbumina (l'ovoalbumina è di digestione più lenta) si lasciano macerare in 4,5 L di acqua addizionata di 4-5 g di carbonato sodico; quando la sostanza proteica è ben rigonfiata si riscalda moderatamente sino a soluzione completa, poi si aggiungono 5-8 g di tripsina (oppure 20-25 g di pancreatina) e si mantiene il tutto in un termostato a 50° sino a digestione completa. Questo punto si considera arrivato quando una porzione del liquido addizionato di acido nitrico non intorbida più alla temperatura ordinaria. Si acidifica con acido acetico e si distilla prolungando la distillazione sino a che un po' del distillato cessa di precipitare quando viene saturato con calce e poi estratto con etere. L'indolo greggio rimasto nella distillazione dell'estratto etero è sciolto in benzene e addizionato di una soluzione benzenica di acido picrico; si raccoglie il picrato di indolo separatosi allo stato di cristalli aghiformi rossi e lo si purifica facendolo ricristallizzare dal benzene. Decomponendolo poi con ammoniaca si rigenera l'indolo. Forma lamelle bianche fondenti a 52°.

II. Resa assai maggiore e prodotto di maggior purezza si raggiungono distillando l'indossile (vedi n. 522 – II) con limatura di ferro oppure con polvere di zinco.

520. **Metilindolo**

L'alfa-metilindolo o metilcetolo C_9H_9N si prepara partendo dal fenilidrazone dell'acetone, il quale viene ottenuto nel modo seguente: si mescolano 18 g di acetone commerciale con 30 g di fenilidrazina; per agitazione la miscela si riscalda e lascia separare dopo breve tempo dell'acqua. Si completa la reazione riscaldando su bagno maria per mezz'ora poi si controlla se esiste della fenilidrazina inalterata prendendo una goccia della miscela ed osservando se essa riduce il reattivo di Feeling. In caso affermativo si aggiunge ancora dell'acetone e si continua a riscaldare per qualche tempo.

Senza separare il fenilidrazone allo stato puro si versa il liquido oleoso in un crogiolo e dopo averlo riscaldato per 30-40 minuti su bagno maria per allontanare l'eccesso di acetone, lo si addiziona di 200 g di cloruro di zinco fuso e secco e si continua a riscaldare per rendere la miscela omogenea. Si pone poi il crogiolo in bagno di olio e si riscalda elevando la temperatura a 180° , nel mentre si agita. Il prodotto della reazione è trasportato in un pallone assieme a 3-4 volte il suo peso di acqua e un po' di acido cloridrico e viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, la quale va prolungata a lungo. Il metilindolo si separa dall'acqua di condensazione come olio leggermente giallognolo che ben presto solidifica; lo si raccoglie e dopo essiccamento lo si distilla. Bolle a 268° e va conservato in recipienti ermeticamente chiusi.

521. **Isatina**

L'isatina, che costituisce uno dei prodotti di ossidazione dell'indaco con acido nitrico o con acido cromatico, si ottiene allo stato puro per idrolisi della alfa-isatinilide, la quale si prepara secondo la classica sintesi di Sandmeyer, partendo dalla difeniltiourea (vedi n. 286). Questa per desolfonazione con carbonato basico di piombo e contemporanea fissazione di acido cianidrico si trasforma nella idrociancarbodifenilimide, la quale per azione del solfuro di ammonio giallo passa allo stato di tiossiammin-difenilammidina, indicata di solito con il nome di tioammide. Facendo agire su di essa dell'acido solforico concentrato la si trasforma in alfa-isatinilide, da cui per idrolisi con acido cloridrico diluito si ha l'isatina.

Si sciolgono 35 g di nitrato di piombo in 100 cm^3 di acqua riscaldata a 90° - 95° ed alla soluzione si aggiungono poco a poco 12 g di carbonato sodico (soda Solvay); si raccoglie il precipitato bianco di carbonato basico di piombo, lo si lava con acqua sino a che l'acqua di lavaggio è neutra, poi dopo averlo lasciato ben gocciolare lo si spappola in 60 g di alcol di 95° . La poltiglia è introdotta in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere e ad essa si aggiungono 23 g di difeniltiourea ridotta in polvere finissima e poi 10 g di cianuro potassico; agitando rapidamente (a preferenza con agitatore meccanico) si porta nello spazio di un'ora la temperatura a 75° e la si mantiene per 1-2 ore sino a reazione completa, vale a dire sino a che una piccola porzione del prodotto filtrato appare limpida ed agitata con carbonato basico di piombo non lo annerisce più. Quando questo punto è stato raggiunto si fa bollire per qualche minuto, poi si filtra a caldo; si estrae il residuo ancora due volte con 50 cm^3 di alcol bollente. Dalle soluzioni alcoliche riunite si separa l'idrociancarbodifenilimide allo stato di cristalli prismatici giallognoli, che fondono a 137° . Le acque madri concentrate ne abbandonano per raffreddamento una nuova quantità.

Si prendono 20 g di questa imide, si polverizzano e si introducono in 50 g di solfuro di ammonio giallo (proveniente da 3,5 g di idrogeno solforato, 46 g di ammoniaca al 20% e 2,5 g di zolfo macinato); si riscalda a 35° agitando vigorosamente ed a lungo, poi si lascia in riposo sino a che un campione del prodotto dopo lavaggio si scioglie totalmente in acido cloridrico diluito, ciò che richiede normalmente da 10 a 12 ore. Si raccoglie la tioammide formatasi, la si lava a fondo e la si fa cristallizzare dall'alcol bollente. Cristalli gialli fondenti a 162° .

Per la trasformazione in alfa-isatinanilide si introducono poco a poco 20 g della tioammina ridotta in polvere fina in 80 g di acido solforico a 66° riscaldati a 94°-95°; poiché la formazione dell'anello isatinico è accompagnata da sviluppo di calore si deve raffreddare in modo da mantenere la temperatura anzidetta. Quando lo sviluppo di calore tende a cessare si riscalda per circa un'ora a 106°-108°, poi si raffredda alla temperatura ordinaria e si versa il tutto, sotto forte agitazione, in acqua salata e ghiacciata. Il cloridrato della alfa-isatinanilide si depone allo stato di polvere bruno rossastra, che si raccoglie, si lava prima con una soluzione di sale al 20%, poi con carbonato sodico al 5% e dopo essiccamento completo con solfuro di carbonio onde allontanare lo zolfo libero precipitandosi assieme all'anilide.

Il residuo fatto cristallizzare dall'alcol bollente si presenta in cristalli aghiformi fusibili a 126°.

Per la successiva idrolisi la isatinacetanilide sciolta in alcol viene fatta bollire in un pallone unito ad un refrigerante a ricadere con un leggero eccesso di acido cloridrico diluito; quando un piccolo campione della massa diluito con acqua fornisce una soluzione limpida si cessa di riscaldare, si distilla l'alcol (trascina con sé un po' di acetato di etile) e si separa l'isatina. Viene poi depurata facendola cristallizzare dall'acqua bollente; prismi rosso gialli fondenti a 200°-201°.

522. Indaco

I. L'isatina (vedi n. precedente) fornisce indaco quando la si sottopone agli agenti riduttori; così pure la alfa-isatinanilide. Volendo avere indaco in polvere finissima da questa sostanza si può partire dalla sua soluzione solforica raffreddata a 20° quale si ottiene nella trasformazione della tioammide; in questo caso per azione dell'idrogeno solforato si trasforma la isatinanilide in alfa-tioisatina che poi per azione di un alcalo debole si converte in indaco con liberazione di zolfo. A tale scopo la soluzione solforica proveniente dalla trasformazione di 20 g di tioammide si versa poco a poco in una miscela di 600 cm³ di acqua ghiacciata e di solfidrato sodico ottenuto questo saturando con idrogeno solforato una soluzione di 5 g di soda caustica in 30 cm³ di acqua. Anche quando la soluzione della isatinanilide è stata tutta introdotta si deve avere dell'idrogeno solforato allo stato libero. La tioisatina si depone in fiocchi bruni (il solfato di anilina rimane in soluzione); dopo riposo per circa un'ora viene raccolta, lavata con acqua e poi riscaldata a 50°-60° per circa un'ora con una soluzione di carbonato sodico impiegata in leggero eccesso. Si lascia in riposo per tutta una notte, poi si filtra l'indaco (attraverso un filtro doppio data la sua finezza) e dopo essiccamento a 80° lo si lava ripetutamente con solfuro di carbonio onde privarlo dello zolfo che è stato messo in libertà.

II. La fenilglicina per fusione con un alcalo caustico da origine all'indossile, il quale sottoposto alla ossidazione si trasforma in indaco. Si prendono ad es. 10 g di acido fenilglicincarbonico (vedi n. 447) e si neutralizzano a caldo con una soluzione concentrata di carbonato sodico; la soluzione del sale di sodio è evaporata su bagno maria ed il residuo è polverizzato ed essiccato in stufa a 110°. Si introducono poi in un crogiolo di nichel 15 g di soda caustica e 30 g di potassa caustica e si fanno fondere sino a che non si libera più del vapore acqueo; si lascia scendere la temperatura a 260°-270°, e, agitando con il termometro protetto nel modo indicato al n. 337 – II, si aggiunge in una sola volta il sale di sodio della fenilglicina. Dopo 10-15 minuti di riscaldamento a 260°, durante il quale la massa schiumeggia in conseguenza dello sviluppo di vapor acqueo e si colora in giallo aranciato, la trasformazione della fenilglicina in acido indossilico è terminata. Si lascia raffreddare, si scioglie la massa fusa in 200 cm³ di acqua bollente e si fa bollire per circa mezz'ora affinché l'acido indossilico passi allo stato di indossale. Onde evitare l'ossidazione tempestiva conviene aggiungere alla soluzione bollente un po' di idrosolfito sodico. Si aggiungono ancora 300-400 cm³ di acqua e nella soluzione si fa passare per qualche ora una forte corrente di aria; l'indaco si depone allo stato di polvere blu con riflessi cuprici. Quando l'ossidazione è terminata (una goccia del liquido deposta su un foglio di carta da filtro non deve dare un'aureola che prenda dopo qualche tempo colorazione blu), si raccoglie l'indaco su filtro doppio, lo si lava con acqua calda e lo si fa seccare.

523. **Carmino d'indaco**

Con questo nome viene indicato un colorante costituito dai sali di sodio degli acidi indigotin-mono e poli-solfonici che si ottengono solforando l'indaco con acido solforico monoidrato o con oleum.

I. L'acido mono-indigotinsolfonico adoperato come reattivo indicatore si prepara introducendo poco a poco 10 g di indaco in 50 g di acido solforico monoidrato evitando che la temperatura si elevi: quando tutto l'indaco è stato versato si lascia in riposo per 8 ore, poi si versa il prodotto in 200 cm³ di acqua, si filtra e si conserva per l'uso.

II. Il colorante costituito principalmente dal tetraindigotinsolfonato di sodio si ottiene riscaldando 10 g di indaco con 50 cm³ di acido solforico fumante al 20% di anidride solforica, portando la temperatura a 100° sino a che l'indaco è totalmente disciolto; dopo raffreddamento si diluisce con acqua, si aggiunge dell'acetato di sodio continuando a riscaldare sino a soluzione completa. Si raffredda in ghiaccio per circa un'ora; il tetraindigotinsolfonato sodico che si depone allo stato cristallino, viene raccolto, lavato con acqua fredda e fatto asciugare.

524. **Tioindossile**

Questo composto si prepara dall'acido tiosalicilico (vedi n. 458) passando per l'acido o-carbossilicofeniltioglicolico. A tale scopo si sciolgono 15 g di acido tiosalicilico in 25 g di una soluzione di soda caustica al 35% e si mescola la soluzione a quella ottenuta sciogliendo 9,5 g di acido monocloroacetico in acqua addizionata della quantità necessaria di carbonato sodico per salificarlo; la miscela si riscalda per qualche tempo poi si acidifica con acido cloridrico onde determinare la precipitazione dell'acido o-carbossilico, il quale viene raccolto, lavato ed essiccato.

Si prendono poi 10 g di questo acido, si sospendono in un po' di acqua e si aggiungono poco a poco 100 g di idrossido di sodio solido e 20 cm³ di acqua calda; si riscalda per circa un'ora a 170°-200°, poi si aggiunge dell'altra acqua e si continua a riscaldare sino a che cessa lo sviluppo di anidride carbonica. Il tioindossile che si depone per raffreddamento viene filtrato e seccato sopra un piatto poroso.

525. **Tioindaco B**

Il tioindaco B o rosso di tioindaco proviene dalla ossidazione del tioindossile. Si scioglie questo in soda caustica al 5% e si aggiunge sotto agitazione una soluzione di ferricianuro potassico sino a che cessa la separazione del tioindaco come precipitato rosso. Si filtra, si lava e dopo essiccamento su un piatto poroso lo si fa cristallizzare dallo xilene; si ottengono aghi rosso-bruni a riflessi bronzei.

526. **Pirrolo**

Il pirrolo C₄H₅N si ricava dall'olio animale raccolto, come è noto, nella distillazione secca delle ossa. Si separa la frazione di olio che distilla fra 98° e 150° e dopo averla agitata con acido solforico diluito, si alcalinizza con una soluzione diluita di potassa caustica e si fa bollire sino a che cessa lo sviluppo di ammoniaca. Si fraziona raccogliendo da parte quanto passa fra 120° e 135° che si riscalda poi con dei pezzetti di potassio introdotti sino a che cessa lo sviluppo di idrogeno. Il pirrolpotassio risultante viene filtrato rapidamente, lavato con etere e successivamente decomposto in pirrolo e idrossido di potassio per addizione di acqua. Si distilla in corrente di vapore, si separa lo strato oleoso che galleggia, lo si secca su carbonato potassico disidratato e si rettifica; il pirrolo bolle a 130°-131°.

527. Fenilmetilpirazolone

L'1-fenil-3-metil-5-pirazolone si prepara per azione della fenilidrazina sopra l'etere acetacetico; si forma dapprima l'etere dell'acido fenilidrazinacetico che per riscaldamento perde una molecola di alcol etilico e ciclizza nel derivato pirazolico. In un pallone da 1 L unito ad un refrigerante a ricadere si fanno bollire per circa 3 ore 100 g di fenilidrazina, 125 g di etere acetacetico e 200 g di acido acetico glaciale; quando un campione del liquido precipita per addizione di etere, si lascia raffreddare, si aggiunge un ugual volume di etere e si raccoglie infine il fenilmetilpirazolone separatosi. Lo si fa cristallizzare dall'alcol; fonde a 127°.

528. Antipirina

I. L'antipirina o 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolone si ottiene metilando il fenilmetilpirazolone. Si riscaldano in tubo chiuso a 140° per 4 ore 10 g del metilpirazolone con egual peso di ioduro di metile e di alcol metilico; dopo raffreddamento si apre il tubo alla fiamma, si cola il liquido in un bicchiere, lo si decolora aggiungendo alcune gocce di soluzione fresca di anidride solforosa e lo si addiziona di soda caustica, la quale determina la separazione dell'antipirina allo stato di olio denso. Questo viene estratto con molto etere; per evaporazione del solvente si ottiene come una massa cristallina bianca che si fa ricristallizzare dal toluene. Punto di fusione 112°.

II. Oppure si riscaldano in apparecchio a ricadere su bagno d'olio 10 g del metilpirazolone con 10 cm³ di xilene e quando la temperatura ha raggiunto i 150° si introducono goccia a goccia 8,7 g di solfato dimetilico rettificato di recente; si continua a riscaldare per 4-5 ore sempre a 150°, poi si lascia raffreddare, si separa lo strato xilenico e si riscalda lo strato inferiore vischioso con 10 cm³ di soda caustica, sempre in apparecchio a ricadere, a 50° per circa un'ora. Successivamente si estrae più volte con benzene; gli estratti benzenici riuniti sono essiccati su carbonato potassico anidro, privati di una buona parte del solvente per distillazione su bagno maria, per cui l'antipirina cristallizza per raffreddamento.

529. Piramidone

La 4-dimetilantipirina o piramidone si prepara come segue: si sciolgono 50 g di antipirina in 450 cm³ di acqua e 75 di acido cloridrico al 14%, si aggiungono 45,7 g di nitrito sodico sciolti in 200 cm³ di acqua, per cui prende origine la nitrosoantipirina. Aggiungendo alla miscela 280 cm³ di una soluzione di tiosolfato sodico al 45%, facendo bollire per qualche tempo, insufflando poi una corrente di aria per scacciare l'anidride solforosa liberata, concentrando leggermente, aggiungendo a freddo 100 cm³ di acido cloridrico concentrato e lasciando in riposo per 24 ore, si raccolgono i cristalli di solfamminpirazolone. Essi vengono lavati con acqua e sciolti in una soluzione diluita di soda. Il liquido è introdotto lentamente (durante 3-4 ore) in una miscela bollente di 93 cm³ di acido formico a 85% e 51 cm³ di formalina al 40%; si riscalda per 14 ore su bagno maria bollente, si alcalinizza fortemente, si raffredda con ghiaccio, si raccolgono i cristalli di piramidone separatisi e si esaurisce il filtrato con benzene. Nella soluzione benzenica si sciolgono i cristalli precedentemente ottenuti, si asciuga il benzene e si fa ricristallizzare il residuo dal toluene. Polvere cristallina bianca fondente a 108°.

530. Tartrazina

Questa sostanza colorante si prepara facendo reagire il fenilidrazinsolfonato sodico con l'acido diossitartrico. Si diluiscono 33 g di acido cloridrico concentrato con 50 cm³ di acqua e si aggiungono poco a poco 30 g di diossitartrato sodico (vedi n. 125); a parte si sciolgono 50 g di acido fenilidrazinsolfonico (vedi n. 315) in 70 cm³ di acqua addizionata di 20 g di soda caustica. Si mescolano le due soluzioni e si riscalda a 80°-90° per rendere completa la formazione dell'idrazone

e la sua trasformazione nel nucleo pirazolonico. Dopo mezz'ora si lascia raffreddare e si precipita il colorante con sale. Per ultimo lo si filtra su tela e lo si asciuga.

531. Basi piridiniche

Le basi piridiniche, fra le quali predomina la piridrina C_5H_5N , si recuperano dall'olio medio carbonico dopo l'estrazione del fenolo (vedi n. 337 – I); il residuo del trattamento con la soluzione di soda caustica è agitato con acido solforico a $35^\circ B^e$ per cui si ottiene una soluzione solforica dei solfati di tali basi. La si separa e la si neutralizza con soda caustica oppure con soda Solvay e successivamente la si esaurisce con benzene. Dopo eliminazione del benzene rimane come residuo un liquido oleoso che si rettifica separando la piridina (bolle a 115°) dalle basi omologhe.

532. Collidina

La collidina o trimetilpiridina $C_5H_2(CH_3)_3N$ viene preparata per sintesi eliminando anidride carbonica dall'acido collidinindicarbonico $C_5N.(CH_3)_3.(COOH)_2$ proveniente per eliminazione di due atomi di idrogeno dall'acido diidrocollidinindicarbonico $C_5NH_2(CH_3)_3.(COOH)_2$, il quale è a sua volta ottenuto allo stato di estere etilico per riscaldamento dell'etere acetacetico con l'ammonaldehyde. La preparazione avviene quindi attraverso alle seguenti 4 fasi:

A. Preparazione del diidrocollidinindicarbonato di etile. Si portano a dolce ebollizione per 3-5 minuti in un bicchiere di vetro 25 g di etere acetacetico (vedi n. 185) con 8 g di aldeidato ammonico preparato di recente (vedi n. 43), evitando una reazione troppo viva; l'ammonaldehyde si scioglie ed il liquido intorbida ed ispessisce. Si aggiunge a caldo un doppio volume di acido cloridrico diluito agitando senza più riscaldare; il liquido oleoso si rapprende in una massa cristallina bianca che viene raccolta su un filtro, lavata prima con un po' di acido cloridrico diluito poi con acqua e asciugata per riscaldamento su bagno maria. Volendola purificare la si fa cristallizzare dall'alcol bollente.

B. Preparazione del collidinindicarbonato di etile. Il prodotto greggio ottenuto come venne indicato viene ridotto in polvere ed introdotto nel suo peso di alcol; raffreddando con acqua si invia nella miscela una corrente di anidride nitrosa (1) sino a che si ottiene una soluzione limpida ed un campioncino del prodotto si scioglie completamente nell'acido per riscaldamento su bagno maria, si agita il residuo con una soluzione diluita di carbonato sodico, si estrae con etere l'olio separatosi, si distilla l'etere, si asciuga su carbonato di potassio anidro e si rettifica. Il collidinindicarbonato di etile si trova nella frazione che passa fra 300° e 310° .

C. Preparazione del collidinindicarbonato potassico. La saponificazione con potassa caustica alcolica dell'estere collidinindicarbonico conduce al collidinindicarbonato di potassio. Si fa sciogliere in apparecchio a ricadere dell'idrossido di potassio in polvere (2 p. per ogni p. dell'estere da saponificare) nel triplo peso di alcol assoluto e dopo decantazione della parte indisciolta si aggiunge l'estere collidinindicarbonico che si è separato allo stato solido e lo si lava con alcol e con etere.

D. Distillazione con calce del collidinindicarbonato potassico. Il sale potassico asciugato si mescola intimamente con il doppio peso di calce spenta fresca e si introduce la miscela in un tubo di vetro lungo 55 cm. e del diametro di 2 cm. che si riunisce mediante cartone di amianto ad una piccola allunga ripiegata terminante in una beuta raccogliitrice: l'altra estremità del tubo si unisce ad un generatore di idrogeno. Si fa passare questo e si riscalda il tubo elevando progressivamente la temperatura; la collidina distilla raccogliendosi nella beuta. La si estrae con etere; la soluzione eterea viene asciugata su potassa caustica e dopo distillazione del solvente si rettifica. La collidina bolle a 172° .

533. Nicotina

La nicotina (beta-piridil-N-metil-alfa-pirrolidina) è l'alcaloide contenuto nel tabacco e si recupera dai cascami di tabacco o direttamente dalle piante, in particolare dalla varietà Nicotina rustica, ove essa è contenuta principalmente allo stato di citrato e di malato. Si fa macerare la materia prima in acqua calda alcalinizzata con soda caustica o con calce spenta e l'estratto acquoso si sottopone alla distillazione in corrente di vapore per isolare la nicotina come liquido incolore, oleoso che si rettifica distillandolo in corrente di idrogeno.

534. Piperina

L'alcaloide del pepe è una piperilpiperidina ed il procedimento usuale per la sua estrazione dal pepe consiste nel trattare il pepe macinato con circa 2 volte il suo peso di calce spenta ed una quantità di acqua sufficiente per avere una pasta fluida che poi si fa essiccare scaldandola a bagno maria; il prodotto secco si esaurisce con etere. Dopo eliminazione del solvente per distillazione rimane la piperina, che si purifica facendola cristallizzare dall'alcol. Fonde a 129°.

535. Acido piperico

L'acido piperico o piperinico viene ottenuto facendo bollire per qualche ora in apparecchio a ricadere 10 g di piperina con 30 g di potassa caustica e 200 cm³ di alcol assoluto, sino a che un campione di liquido addizionato di acqua non fornisce più alcun precipitato. La soluzione del piperato potassico così ottenuto si filtra, si neutralizza con acido acetico e si addiziona di acetato di piombo; si torna a filtrare, si sospende il piperato di piombo in acqua, si decompone con idrogeno solforato, si filtra il solfuro di piombo, si fa bollire il filtrato a caldo per allontanare lo zolfo separatosi e si lascia raffreddare; l'acido piperico cristallizza in piccoli aghi giallognoli fondenti a 150°.

536. Crinolina

La crinolina C₉H₇N si prepara con la sintesi di Skraup condensando l'anilina con la glicerina in presenza di acido solforico e di nitrobenzene, il quale agisce da ossidante; è vantaggiosa la presenza di una piccola quantità di ossido di torio che funziona da catalizzatore di disidratazione e di anidride vanadica, la quale favorisce l'ossidazione. In un pallone da un L collegato ad un refrigerante a ricadere si introducono agitando 93 g di anilina e 125 g di acido solforico a 66°Bè, poi 156 g di glicerina a 30 Bè. e 68 g di nitrobenzene; la miscela viene addizionata di 2,5 g di ossido di torio e di g 0,5 di anidride vanadica e riscaldata per 10 ore a 150° in bagno di olio.

Dopo raffreddamento si aggiungono 50 g di acido solforico e si torna a riscaldare per altre 10 ore; si ripete l'addizione della medesima quantità di acido solforico ed il riscaldamento per 10 ore, infine si aggiungono ancora 25 g di acido solforico e si fa bollire per 3 ore.

Dopo aver aggiunto 250 cm³ di acqua si allontana il nitrobenzene inalterato per distillazione in corrente di vapore e si alcalinizza il liquido bruno rimasto nel pallone addizionandolo di soda caustica concentrata; si torna a distillare in corrente di vapore onde isolare la crinolina e l'eccesso di anilina. Il liquido oleoso è separato, asciugato su carbonato potassico disidratato ed infine frazionato; passa dapprima l'anilina, poi distilla la crinolina, la quale bolle a 237°.

537. Ossichinolina

La o-(Bz)-ossichinolina si prepara facendo bollire per 4-5 ore in apparecchio a ricadere una miscela formata da 7 g di o-nitrofenolo, 15 g di o-amminofenolo, 25 g di glicerina e 20 g di acido solforico concentrato. Il prodotto della reazione è addizionato di 100-150 cm³ di acqua e sottoposto alla distillazione in corrente di vapore; il residuo è alcalinizzato con soda caustica concentrata e

nuovamente assoggettato alla distillazione in corrente di vapore. Si esporta l'olio giallo separatosi dall'acqua; esso non tarda a solidificare in una massa cristallina che si depura facendola ricristallizzare dall'alcol diluito. Cristalli aghiformi fondenti a 75°.

538. **Acido fenilchinolincarbonico**

L'acido alfa-fenilchinolin-gamma-solfonico $C_9H_5N.C_6H_5.COOH$, noto anche con il nome di atofan, si ottiene facendo agire la benzilidenanilina (vedi n. 296) con l'acido piruvico (vedi n. 124). In un pallone da un L unito ad un refrigerante a ricadere si introducono 58,5 g di benzalnilina, 15 g di alcol metilico e 27 g di acido piruvico; si inizia la condensazione riscaldando leggermente ma poi si deve raffreddare affinché la temperatura si mantenga sotto i 60°. Dopo circa un'ora si porta alla ebollizione che si mantiene per 3 ore. Si versa poi il contenuto del pallone in una capsula ove lo si lascia cristallizzare, aggiungendo qualche cristallino di atofan funzionante da "germe". Il prodotto cristallizzato è raccolto, lavato con acqua e sciolto in un leggero eccesso di soda caustica al 10%; dopo filtrazione si riscalda a 60°, si aggiungono 25 g di sale e quando esso è passato in soluzione si lascia raffreddare. Dopo riposo si raccoglie il fenilchinolincarbonato sodico separatosi, lo si lava con cloruro sodico al 18% e lo si scioglie in acqua bollente; acidificando con acido cloridrico l'atofan precipita allo stato puro.

539. **Chinina**

Questo alcaloide si ricava dalla corteccia delle diverse varietà di cinchone e principalmente dalla corteccia di china gialla (china calisaia) passando per il solfato. La preparazione in laboratorio può effettuarsi così: in una capsula di porcellana si pongono 200 g di corteccia di china triturrata, si aggiungono 300 cm³ di acqua e 4 cm³ di acido cloridrico concentrato, si fa bollire per mezz'ora, indi si filtra. Si ripete il trattamento per altre due volte con le medesime quantità di acqua e di acido. Le soluzioni acide riunite sono addizionate di latte di calce (preparato con 20 g di una buona calce viva) in leggero eccesso, per cui gli alcaloidi passati in soluzione allo stato di cloridrati sono messi in libertà e precipitati. Si raccoglie il precipitato, lo si lava con un po' di acqua fredda, lo si sprema e lo si asciuga a temperatura moderata. Il prodotto secco è polverizzato e fatto bollire con 300 cm³ di alcol di 90°; la soluzione alcolica degli alcaloidi è privata dell'alcol per distillazione ed il residuo è ripreso con 100 cm³ di acqua, riscaldato all'ebollizione ed addizionato di acido solforico al 10% aggiunto goccia a goccia sotto agitazione sino a soluzione completa. Si introducono 3-4 g di carbone animale, si fa bollire per circa mezz'ora, si filtra, si porta il filtrato alla ebollizione e lo si addiziona di ammoniaca sino ad avere reazione quasi neutra al tornasole, ma acida alla cartina di aranciato di metile. Per raffreddamento il solfato di chinina cristallizza poco a poco; lo si raccoglie e dopo averlo spappolato in acqua lo si addiziona di acido solforico diluito versato goccia a goccia sino a soluzione completa; dopo aggiunta di un eccesso di ammoniaca si lascia in riposo. La chinina si depona e viene raccolta dopo 24 ore; è lavata con acqua sino a totale eliminazione degli anioni solfati e fatta asciugare all'aria.

Dal filtrato proviene dalla precipitazione degli alcaloidi con calce si può recuperare l'acido chinico o esadrotetraossibenzoico che vi si trova allo stato di sale di calcio.

540. **Chinaldina**

La alfa-metilchinolina o chinaldina si prepara riscaldando in apparecchio a ricadere 10 g di anilina, 15 g di paraldeide, 20 g di acido cloridrico e 0,5 g di cloruro di zinco anidro; ben tosto si inizia la reazione, la quale è accompagnata da notevole sviluppo di calore tanto che è bene raffreddare il pallone per riprendere il riscaldamento quando la reazione si è calmata. Si fa bollire ancora per 4-5 ore, poi si aggiunge una soluzione di soda caustica sino a reazione alcalina e mediante distillazione

in corrente di vapore si isola la base. La si estrae poi con etere e si rettifica dopo aver allontanato il solvente; la chinaldina bolle a 246°.

541. **Nero allo zolfo T**

Questo colorante viene ottenuto riscaldando il mdinitrofenolo (vedi n. 340) con polisolfuro di sodio. Si sciolgono in un pallone della capacità di un L 250 g di solfuro di sodio cristallizzato in 300 cm³ di acqua, si aggiungono 90 g di fiori di zolfo e poi poco a poco 60 g del dinitrofenolo; si unisce al pallone un refrigerante a ricadere e si fa bollire per 15-18 ore. Si diluisce poi con un po' di acqua e riscaldando solo più a 60° si fa passare nel liquido una corrente di aria onde precipitare il colorante; quando una goccia del liquido deposta su un foglio di carta da filtro da un'aureola che rimane incolore, si raccoglie il precipitato su un filtro e lo si fa seccare.

Dal filtrato per concentrazione seguita da cristallizzazione si può recuperare una certa quantità di tiosolfato sodico.

542. **Antocianine**

Le antocianine, vale a dire le sostanze coloranti dei fiori, si ricavano di solito per estrazione con alcol addizionato di una piccola quantità di acido cloridrico o tartarico. Ad es. l'antocianina contenuta nei fiori di violetta si ottiene nel modo seguente: 25 g di petali di violetta secchi e ridotti in polvere si lasciano macerare per alcune ore in 200 cm³ di alcol di 95° mescolato con 10 cm³ di acido cloridrico al 7%; dopo filtrazione si esauriscono ancora una volta i petali con una nuova quantità della miscela di alcol e di acido cloridrico. I filtrati sono riuniti e privati della maggior parte dell'alcol per distillazione su bagno maria; il residuo è addizionato di etere che determina la precipitazione della sostanza colorante come massa vischiosa. La si raccoglie e la si scioglie in circa 50 cm³ di acido cloridrico al 5%; dopo filtrazione della parte indisciolta si aggiunge al filtrato un mezzo volume di alcol di 95°, si pone la miscela in un cristallizzatore che si copre con un foglio di carta da filtro e si abbandona al riposo in un luogo fresco. In alcuni giorni l'antocianina si depone allo stato di cloridrato in piccoli cristalli che si raccolgono e si fanno essiccare all'aria.

543. **Clorofilla**

La preparazione della clorofilla allo stato puro è un'operazione assai lunga e delicata; un prodotto di media purezza può essere ottenuto prendendo 100 g di foglie di ortica o di spinacio secche ed estraendole prima con benzene poi con alcol metilico di 95°-96°; all'estratto alcolico si aggiunge un mezzo volume di etere di petrolio ed altrettanto di acqua, si sbatte vigorosamente e dopo riposo si separa lo strato eterico contenente la clorofilla e quindi colorato in verde. Si asciuga la soluzione eterica su solfato di sodio anidro, poi la si agita con alcol metilico di 90° saturato di etere di petrolio; il trattamento si ripete due volte.

Dalla soluzione alcolica, ridotta a piccolo volume per distillazione a bassa temperatura, si determina la precipitazione della clorofilla mediante addizione di cloruro di sodio. Il precipitato è raccolto, essiccato nel vuoto e poscia esaurito con etere solforico; dopo allontanamento di questo solvente, si lava il residuo con etere di petrolio e si lascia asciugare all'aria.

544. **Ossiemoglobina**

Chiamata comunemente emoglobina, si ricava dal sangue procedendo nel modo seguente: il sangue fresco addizionato di 0,1% di ossalato ammonico è lasciato in riposo in un ambiente fresco; si separano per decantazione o per centrifugazione le emazia raccoltesi sul fondo, si lavano con una soluzione di sale a 1% e si addizionano di un doppio volume di acqua e di un volume di alcol. La soluzione viene mantenuta per qualche ora a bassa temperatura mediante una miscela di ghiaccio e

sale; l'ossiemoglobina si depone come polvere cristallina di color rosso mattone, che si purifica lavandola con alcol ghiacciato, sciogliendola in acqua tiepida, addizionandola di alcol e tornando a farla cristallizzare a bassa temperatura. Si fa poi essiccare nel vuoto.

545. Albumina

I. La "ovoalbumina" allo stato greggio è rappresentata dal bianco d'ovo essiccato. Si prendono degli albumi freschi, ben separati dal tuorlo si addizionano di un po' di acqua e si sbattono sino a formazione di una schiuma densa, la quale si lascia cadere per riposo; si filtra attraverso tela raccogliendo il liquido in una o più bacinelle di vetro o di porcellana in modo che esso abbia un spessore massimo di 0,5 cm. Lasciandolo in un essiccatore a vuoto in cui si mantiene una temperatura non superiore ai 40°, l'ovoalbumina passa allo stato solido; quando è secca viene staccata e macinata.

II. La "sieroalbumina" od albumina di sangue si ottiene dal siero, cioè dal liquido giallognolo che rimane dopo separazione per decantazione o per centrifugazione del coagulo dei corpuscoli sanguigni. Il siero è dapprima trattato con una corrente di anidride carbonica che determina la precipitazione delle globulina, poi dopo filtrazione è sgrassato per agitazione con etere solforico od etere di petrolio; viene infine raccolto in bacinelle di vetro o di porcellana e fatto essiccare come è detto per l'ovoalbumina.

546. Caseina

I. La "caseina al caglio" si ottiene dal latte magro contenente il minimo possibile di sostanze grasse (centrifugato almeno due volte). Esso è portato a 37°-40° e addizionato della quantità necessaria di caglio (vedi n. 550), convenientemente diluito con acqua, in modo che la coagulazione non richieda più di 20-30 minuti; non appena essa si inizia si agita vigorosamente affinché la caseina si separi in piccoli grumi e si innalza la temperatura a 65°. Quando la caseina è totalmente separata dal siero che si presenta limpido, si decanta il liquido sostituendolo con acqua fredda, poi si filtra su tela, si lava la caseina con acqua tiepida, si allontana l'eccesso di acqua per pressione, si sminuzza il prodotto e lo si fa asciugare ad una temperatura progressivamente crescente da 40° a 70°. La caseina secca è infine macinata, privata del grasso ancora presente per estrazione con etere ed infine lasciata asciugare all'aria.

II. La "caseina all'acido" è ottenuta provocando la coagulazione del latte con un acido minerale (cloridrico o solforico) oppure con un acido organico (acetico o tartarico). Ad es. si riscalda il latte magro a 55° e lo si addiziona di circa il 0,2% di acido cloridrico, che va diluito in 4-5 vol. di acqua ed introdotto sotto forte agitazione; avvenuta la precipitazione della caseina si decanta il siero sostituendolo con acqua fredda, si filtra su tela procedendo come è stato indicato al n. I. Onde avere una quasi completa eliminazione dei sali di calcio è bene effettuare la coagulazione con acido cloridrico in modo da avere un pH eguale a 4,6; il coagulo è poi lavato con una soluzione diluitissima di acido cloridrico avente il pH indicato.

547. Peptone

I. Un peptone di tipo commerciale si ottiene applicando il procedimento qui esposto: si spappola un Kg. di carne bovina privata dei tessuti grassi e finemente tagliuzzata in 5 L di acqua addizionata di 50 g di acido cloridrico e di 20-25 g di pepsina (a seconda della sua attività); si lascia macerare a 50° per 12 ore agitando di tanto in tanto. Quando 10 cm³ del liquido filtrato non intorbidano più né per ebollizione né per addizione a freddo di 30 gocce di acido nitrico, la digestione pepsinica può considerarsi terminata; in caso contrario si aggiunge ancora dell'altra pepsina e si prolunga la macerazione. Si filtra su carta da filtro bagnata (onde trattenere le particelle grasse), si neutralizza

esattamente a caldo con bicarbonato di sodio e si evapora a bagno maria ad una temperatura non oltrepastante i 60° sino a residuo solido che poi si essicca nel vuoto.

Il peptone così preparato è ricco di sale.

II. Un peptone meno ricco in ceneri si ottiene procedendo nel modo sopra indicato ma impiegando per un Kg. di carne 10 L di acqua, 15 g di acido tartarico e 20-5 g di pepsina. Quando la digestione enzimatica è terminata si filtra e si divide il filtrato in due volumi eguali; si neutralizza uno dei volumi con del carbonato di potassio, vi si aggiunge l'altro volume di liquido e si lascia la miscela in riposo in un luogo fresco affinché il tartrato acido di potassio che si forma si depositi allo stato cristallino. Dopo filtrazione a freddo si concentra come è stato sopra indicato.

548. Pepsina

Si ricava dalle mucose accuratamente staccate dallo stomaco dei maiali ed essiccate; esse vengono tagliuzzate e lasciate macerare per 4- ore in alcol al 5% leggermente acidificato con acido cloridrico ed impiegato in ragione di 4 p. per 1 p. di mucose; durante la macerazione si agita con una certa frequenza. Si filtra e si concentra a bagno maria (non oltre i 40°) sino a circa ¼ del volume primitivo, poi dopo nuova filtrazione si evapora nel vuoto sino a secchezza. Il residuo solido si riduce in polvere.

549. Pancreatina

Un prodotto contenente i diversi enzimi presenti nelle ghiandole pancreatiche viene ricavato dai pancreas dei bovini e degli equini privati del grasso e dei tessuti aderenti e tritati, lasciandoli macerare per 5-6 ore alla temperatura ordinaria in acqua addizionata di una piccola quantità di cloroformio. Dopo filtrazione si evapora a 40-45° e si completa l'essiccamento nel vuoto.

550. Caglio

Il caglio o presame, il cui principio enzimatico è indicato con i nomi di chimosina e di fermento lab, viene ricavato dagli abomasi (quarto stomaco) dei ruminanti in periodo di alimentazione latte; tali abomasi si trovano in commercio allo stato secco con il nome di "pellette". Vengono tagliuzzati e lasciati macerare per alcuni giorni alla temperatura ordinaria in acqua addizionata di 0,1% di acido cloridrico e di 0,3-0,5% di sale; in generale per 100 g di pellette si prende un L di acqua. Filtrando si ha il "caglio liquido" del commercio; concentrandolo nel vuoto se ne innalza il titolo, vale a dire l'attività coagulante.

Spingendo la concentrazione sino a residuo secco si ha il "caglio solido".

Un prodotto più puro si ottiene aggiungendo al caglio liquido dell'alcol di 95° sino a che si produce un leggero intorbidamento; si filtra e si aggiunge una nuova quantità di alcol, il quale determina la formazione di un precipitato più voluminoso. Lo si raccoglie, lo si asciuga nel vuoto e poi lo si riduce in polvere.

FINE

Indice Analitico

Acetale	44	Acido fenilglicincarbonico	449
Acetammide	131	Acido fenilglicolico	432
Acetanilide	280	Acido fenilidrazinsolfonico	315
Acetati di alluminio	78	Acido fenolsolfonico (para)	342
Acetati di piombo	75	Acido formico	67
Acetati di rame	74	Acido ftalico	436
Acetato di amido	177	Acido ftalonico	442
Acetato di amile	176	Acido fumarico	105
Acetato di benzile	376	Acido gallico	461
Acetato di bornile	226	Acido gallotannico	464
Acetato di celluloso	173	Acido glicerico	119
Acetato di etile	177	Acido glicolico	89
Acetato di sodio	72	Acido glutarico	102
Acetilene	6	Acido idrocinnamico	428
Acetiltrifeniltriannina	312	Acido iodobenzoico (orto)	412
Acetiluro di rame	7	Acido iodossibenzoico (orto)	413
Acetoacetato di etile	185	Acido iodossobenzoico	413
Acetofenone	396	Acido ippurico	425
Acetone	50	Acido isovalerianico	81
Acetonitrile	191	Acido lattico	90
Acetossima	65	Acido laurico	83
Acidi di Dahl	471	Acido levulinico	123
Acidi naftilamminodisolfonici	471	Acido malico	106
Acido acetico	71	Acido malonico	98
Acido acetilsalicilico	455	Acido mandelico	432
Acido adipico	103	Acido mellifico	466
Acido amminoacetico	133	Acido metanilico	278
Acido amminobenzoico (orto)	422	Acido metilendisalicilico	459
Acido amminonaftoldisolfonico	492	Acido monobromosuccinico	101
Acido amminosalicilico	454	Acido monocloroacetico	76
Acido anilinsolfonico (meta)	278	Acido mucico	121
Acido anilinsolfonico (para)	279	Acido naftalendisolfonico	472
Acido antrachinonsolfonico (alfa)	500	Acido naftalensolfonico (alfa)	470
Acido antrachinonsolfonico (beta)	501	Acido naftalensolfonico (beta)	471
Acido antranilico	422	Acido naftilammintrisolfonico	482
Acido benzensolfonico	253	Acido naftionico	480
Acido benzidindisolfonico	306	Acido naftoldisolfonico (beta)	488
Acido benzilico	435	Acido naftolsolfonico (meta)	487
Acido benzilmalonico	433	Acido naftolsolfonico (orto)	486
Acido benzoico	403	Acido nitr obenzensolfonico (meta)	265
Acido benzoilbenzoico	450	Acido nitrobenzensolfonico (orto)	264
Acido borneolglicuronico	229	Acido nitrobenzoico (orto)	414
Acido bromobenzoico (meta)	411	Acido nitrotoluensolfonico (para)	269
Acido butirrico	80	Acido oleico	88
Acido cerotico	86	Acido ossalico	94
Acido cianurico	197	Acido ossibenzoico (para)	460
Acido cinnamico	429	Acido palmitico	84
Acido citrico	115	Acido pelargonio	82
Acido clorobenzoico (orto)	410	Acido pietammnico	344
Acido protonico	86	Acido piperico	535
Acido diazobenzensolfonico	321	Acido piruvico	124
Acido diidrossitartarico	125	Acido ricinico	93
Acido dinitrostilbensolfonico	270	Acido saccarico	122
Acido ditiosalicilico	457	Acido salicilico	451
Acido etilmalonico	99	Acido sebacico	104
Acido fenilacetico	424	Acido solfanilico	279
Acido feliamminoacetico	477	Acido succinico	100
Acido fenilantranilico	448	Acido tartarico	107
Acido fenilchinolincarbonico	538	Acido tereftalico	441

Acido ti oacetico	79	Arancio II	333
Acido tiosalicilico	453	Arancio IV	332
Acido toluico (alfa)	424	Arancio di metile	331
Acido toluico (para)	427	Aristolo	359
Acido toluidinsolfonico (orto)	300	Atofan	538
Acido tricloroacetico	77	Auramina	381
Acido undecilenico	87	Azobenzene	327
Acido urico	217	Azoossibenzene	328
Acido H	492	Benzaldeide	385
Acido di Neville e Winther	486	Benzaldeide cianidrica	386
Acido R	488	Benzalanilina	296
Acido di Schaeffer	487	Benzalanilide	297
Acridone	538	Benzammide	419
Albumina di uova	545	Benzatrone	516
Albumina di siero	545	Benzene	230
Alcol allilico	30	Benzendisolfonato sodico (meta)	255
Acido benzilico	374	Benzensolfammide	284
Acido butilico	28	Benzensolfocloruro	256
Acido cetilico	29	Benzensolfo nato sodico	254
Acido etilico	23	Benzidina	305
Acido feniletilico	378	Benzidrolo	379
Acido metilico	22	Benzilanilina	296
Acido propilico	27	Benzile	400
Aldeidato ammonico	43	Benzilidenacetone	398
Aldeide acetica	41	Benzilidenanilina	296
Aldeide acrilica	48	Benzilmalonato di etilico	434
Aldeide anisica	391	Benzoato di ammonio	404
Aldeide benzoica	385	Benzoato di benzile	408
Aldeide cianidrina	386	Benzoato di calcio	405
Aldeide cinnamica	389	Benzoato di metile	407
Aldeide etilica	46	Benzoato di sodio	406
Aldeide formica	38	Benzofenone	394
Aldeide nonilica	47	Benzofenossima	395
Aldeide ossalica	49	Benzoilacetone	399
Aldeide salicilica	390	Benzoilglicocollo	421
Aldeide tricloracetica	45	Benzoino	387
Alizarina	505	Benzonitrile	417
Alizarina cianina	511	Biureto	207
Allossana	215	Blu alizarina	508
Amido	156	Blu indantrene R	512
Amido solubile	157	Blu metilene	373
Amigdalina	151	Bordeaux di alizarina	510
Ammidoacetanilide (para)	283	Borneolo	224
Ammidodimetilanilina (para)	293	Bromoacetanilide (para)	281
Ammidodifenilammina (para)	302	Bromoanilina	274
Ammidoguanidina	212	Bromobenzene	246
Amminoantrachinone	503	Bromoformio	15
Amminoazobenzene	325	Bromostirene	248
Amminofenolo (para)	343	Bromuro di etile	16
Amminonaftolo	491	Bromuro di etilene	17
Anetolo	349	Bromuro di metile	14
Anidride acetica	128	Bromuro di stirolo	248
Anidride benzoica	409	Butilxilene	233
Anidride italice	437	Caffeina	219
Anidride succinica	129	Caglio	550
Anilina	272	Canfene	222
Anisolo	346	Canfora	227
Antipirina	528	Canforossima	228
Antocianina	542	Carbammato di ammonio	200
Antrachinone	499	Carmino d'indaco	523
Antranilato di metile	423	Caseina	546
Arabinosio	139	Cellulosio	159

Chetene	53	Diazobenzenimide	326
Chetone di Michler	401	Diazometano	63
Chinaldina	540	Dicloridrina	163
Chinidrone	368	Diclorobenzene (para)	241
Chinina	539	Dicloroetano	11
Chinizarina	505	Dietilammina	62
Crinolina	536	Dietilamminofenolo (meta)	345
Chinone (orto)	369	Difenile	235
Chinone (para)	367	Difenilammina	301
Cianammide	195	Difenilbenzidina	309
Cianidrica di benzile	386	Difenilcarbazide	317
Cianuro di benzile	377	Difenilcarbazione	318
Cianuro di etile	192	Difenilcetene	402
Cianuro di metile	191	Difenilchetone	394
Cimene	234	Difenildichetone	400
Cimolo	234	Difenilguanidina	287
Cinnamato di metile	450	Difenilmetano	236
Cistina	138	Difenilsolfone	257
Citrato di ferro ammoniacale	118	Difeniltiourea	286
Citrato di magnesio	117	Difenilurea	285
Citrato di metile	186	Difenolo	366
Citrato di sodio	116	Diidoditimolo	359
Cloralio	45	Dimetilanelina	291
Cloranile	370	Dimetilgliossima	66
Cloridrato di anilina	273	Dimetilolurea	205
Cloridrato di pinene	225	Dinaftolo	497
Cloridrina etilenica	161	Dinitroamminofenolo	344
Cloroantrachinone	502	Dinitrobenzene (meta)	261
Clorodinitrobenzene	263	Dinitrofenilidrazina	314
Clorofilla	543	Dinitrofenolo (meta)	340
Cloroformio	9	Dinitronaftalene	496
Cloronitrobenzene	262	Dinitrosoresorcina	365
Cloropicrina	56	Diossiantrachinone 1,2	505
Clorotoluene (orto)	245	Diossiantrachinone 1,4	506
Cloruro di acetile	126	Diossinaftalene	496
Cloruro di benzale	243	Emoglobina	544
Cloruro di benzenile	244	Eosina	445
Cloruro di benzile	242	Eliantina	331
Cloruro di benzilidene	243	Eliotropina	393
Cloruro di benzoile	415	Epicloridrina	164
Cloruro di bornile	225	Esaidrobenzene	231
Cloruro di diazobenzene	320	Esculina	154
Cloruro di etile	10	Esametilentetrammina	40
Cloruro di etilene	11	Esano	3
Cloruro di fenilammonio	273	Etano	2
Cloruro di fenildiazonio	320	Etere acetacetico	185
Cloruro di iodobenzene	250	Etere metilico del betanaftolo	485
Cloruro di laurile	127	Etere solforico	36
Cloruro di metile	8	Etilato di alluminio	25
Collidina	532	Stilato di magnesio	26
Creatina	213	Stilato di sodio	24
Creatinina	214	Etilanelina	294
Cremor tartaro	108	Etilbenzene	232
Cresolo	356	Etilene	4
Cumarina	451	Etilmalonato di etile	184
Cupferron	319	Etilsolfonato di bario	164
Destrina	158	Eugenolo	362
Destrosio	140	Fenacetina	350
Diacetile	52	Fenantrenchinone	515
Diamminoazobenzene	329	Fenilacetato di amile	426
Dianisina	311	Fenilacetato di etile	425
Diazoamminobenzene	324	Fenilammina	272

Fenilendiammina (meta)	303	Lattosio	148
Fenilendiammina (para)	304	Lecitina	173
Fenilidrazina	313	Levulosio	142
Fenilidrossilammina	316	Leucina	137
Fenilmetilpirazolone	527	Malnato di etile	183
Fenilnitrometano	267	Maltosio	147
Fenolftaleina	443	Mannite	34
Fenolo	337	Mannosio	143
Flavantrone	513	Metaldeide	42
Fluoresceina	444	Metano	1
Formaldossima	64	Metilanilina	288
Formammide	130	Metilantrachinone	504
Formiato di alluminio	70	Metilchinolina (alfa)	540
Formiato di benzile	375	Metilesilchetone	51
Formiato di etile	179	Metilfenilnitrosoammina	289
Formiato di piombo	69	Metilglucosile	149
Formiato di sodio	68	Metilindolo	520
Ftalato di etilico	439	Metilparatolilchetone	397
Ftalato di sodio	438	Monocloridrina	162
Ftalimmide	440	Monoclorobenzene	240
Fucsina	382	Monocloronaftalene (alfa)	469
Fulminato mercurio	196	Monometilammina	204
Furfurolo	517	Monometilolurea	204
Galattosio	144	Mononitrometano	54
Gallammide	463	Monostearato di gliceride	204
Gallato di bismuto	462	Muresside	216
Gas illuminante	5	Muschio xilene	271
Giallo indantrene G	513	Naftalene	467
Giallo naftolo S	490	Naftilammina (alfa)	477
Glicerina	32	Naftilammina (beta)	478
Glicerofosfato di calcio	172	Naftilendiammina	479
Glicina	133	Naftolo alfa	483
Glicocolla	133	Naftolo beta	484
Glicole etilenico	31	Naftochinone alfa	493
Gliossale	49	Naftochinone beta	494
Gluconato di calcio	120	Naftoidrochinone	495
Glucosazone	141	Nero allo zolfo T	541
Glucosio	140	Nerolina	485
Glutammato di sodio	136	Nitrato di diazobenzene	332
Guaiacolo	361	Nitrato di etile	169
Guanidina	210	Nitrito di amile	168
Idrazobenzene	330	Nitrito di etile	167
Idrochinone	360	Nitroalizarina	507
Indaco	522	Nitroanilina (meta)	275
Indantrone A	512	Nitroanilina (para)	276
Indofenolo	371	Nitroacetanilide (para)	282
Indolo	519	Nitroanisolo (meta)	347
Indulina	372	Nitroanisolo (orto)	348
Iodilbenzene	252	Nitrobenzidina	307
Iodobenzene	249	Nitrocellulosio	171
Iodoformio	19	Nitrocresolo (para)	357
Iodosobenzene	251	Nitroetano	57
Ioduro di allile	21	Nitrofenolo (mono)	339
Ioduro di etile	20	Nitrofenolo (tri)	341
Ioduro di metile	18	Nitroformio	55
Ioduro di tetrametilammonio	61	Nitroglicerina	170
Isatina	521	Nitroguanidina	211
Isocianato di fenile	354	Nitronaftalene (alfa)	474
Isotiocianato di allile	194	Nitronaftalene (beta)	475
Isoeugenolo	363	Nitrotoluene	266
Lattato di calcio	91	Nitrotoluidina	299
Lattato ferroso	92	Nitrouretano	202

Nitrobenzene	259	Tannoformio	465
Nitrosodimetilanilina (para)	292	Tartaro emetico	113
Nitrofenolo	338	Tartrato emetico	112
Nitrosometilanilina (para)	290	Tartrato borico potassico	110
Nitrosometilurea	206	Tartrato sodico potassico	111
Nitrosoaftolo	489	Tartrato di bismuto	114
Olio di senape	194	Tartrato potassico acido	108
Ossalato di ammonio	96	Tartrato potassico neutro	109
Ossalato di etile	182	Tartrato di potassio e antimonite	113
Ossalato di ferro (oso)	97	Tartrazina	530
Ossalato di potassio	95	Teobromina	218
Ossammide	132	Terpina	221
Ossichinolina	537	Terpineolo	223
Ossido di benzoile	409	Tetraclorochinone	370
Ossido di fenile	351	Tetracloroetano	12
Ossiemoglobina	544	Tetracloruro di naftaline	468
Pancreatina	549	Tetraossiantrachinone	510
Pectina	160	Tetrametilbenzidina	308
Pentaacetilglucoside	150	Tetrametildiamminobenzofenone	401
Pentaeritrite	33	Timolo	358
Pentaossiantrachinone	511	Tiocianato di fenile	355
Pepsina	548	Tiocianato di metile	193
Peptone	547	Tiofene	518
Per bromuro di diazobenzene	323	Tiofenolo	353
Perossido di benzoio	416	Tioindaco	525
Picrammide	277	Tioindossile	524
Pinene	220	Tiourea	209
Piombotetraetile	189	Tolidina	310
Piombotetrafenile	190	Toluensolfocloruri	258
Piperina	534	Toluidina	298
Piperonalio	393	Tolunitrile	418
Piramidone	529	Trielina	13
Piridiniche basi	531	Tricloroetilene	13
Pirrolo	526	Tricloronitrometano	56
Propionitrile	192	Trifenilcarbaniolo	380
Pseudometabutilxilene	233	Trifenilmetano	237
Purpurina	509	Trimetilammina	59
Reattivi di Grignard	187	Trimetilglicocola	135
Resorcina	361	Trinitroanilina	277
Rodamina B	446	Trinitrometano	55
Rosso Congo	334	Triossiantrachinone	509
Rosso di metile	335	Triossimetilene	39
Rosso di tioindaco	525	Tropeolina 00	332
Saccarina	420	Tropeolina 000	333
Saccarosio	142	Urea	203
Sale di Seignette	111	Uretano	201
Salicina	153	Urotropina	40
Salicilato di bismuto	453	Valerianato di etile	179
Salicilato di metile	454	Vanillina	392
Salicilato di sodio	452	Verde diammina B	336
Saponina	154	Verde malachite	383
Sarcosina	134	Verde solido O	365
Semicarbazide	208	Violetto di metile	384
Sinigrina	152	Viscosa	199
Solfato di metile	166	Xantogenato di celluloso	199
Solfuro di allile	37	Xantogenato di sodio	198
Solfuro di fenile	352	Zinco metile	188
Sorbite	35	Zuccherio	145
Stearato di etile	180	Zuccherio invertito	146
Stilbene	239	Zuccherio di latte	148
Stirene	238	Zuccherio di orzo	147
Tannino	464		

Dott. Prof. G. SALOMONE

GUIDA PRATICA PER LE OPERAZIONI CHIMICHE

**Il laboratorio - La lavorazione del vetro
Il riscaldamento - Il raffreddamento - La polverizzazione
La soluzione - L'estrazione - La filtrazione
La decolorazione - La precipitazione - La cristallizzazione
La concentrazione - L'essiccamento - La distillazione, ecc.**

82 Figure



G. LAVAGNOLO
Editore - Torino

*L'opera è stata digitalizzata da Edoardo Mori per il sito
www.earmi.it*

*Revisione del testo a cura del prof. Paolo Biasutti
Nonostante accurate ricerche non è stato possibile
reperire soggetti titolari di diritti d'autore.*

L'opera digitalizzata può essere utilizzata per fini non commerciali.

Dott . G. SALOMONE

**GUIDA PRATICA
PER LE
OPERAZIONI CHIMICHE**

Il laboratorio chimico - La lavorazione del vetro - Il riscaldamento - Il raffreddamento - La polverizzazione - La soluzione - L'estrazione - La filtrazione - La concentrazione - L'essiccamento - La distillazione - ecc.

**G. LAVAGNOLO - Editore
Corso Vitt. Emanuele, 123 TORINO**

PREFAZIONE

I trattamenti mediante i quali una o più sostanze vengono trasformate in prodotti di natura chimica diversa sono compresi sotto la denominazione generica di "operazioni chimiche", per quanto molti di essi costituiscano in realtà delle manipolazioni fisiche. A tali operazioni si ricorre sia nella chimica analitica, sia nella preparazione dei prodotti chimici, per la cui buona riuscita è richiesta soprattutto una certa abilità manuale che difficilmente si acquista senza la guida di un esperto. Poiché non è sempre possibile per ragioni molteplici che i giovani che si iniziano nel campo delle ricerche chimiche trovino sufficiente assistenza da parte di tecnici provetti, nei trattati elementari di analisi chimica qualitativa e quantitativa e nei testi scolastici in cui vengono descritti i procedimenti di preparazione di alcuni prodotti minerali od organici presi come tipo di determinate reazioni, si suole far precedere un cenno illustrativo delle varie operazioni fondamentali onde dare al principiante una idea generale dei metodi di lavoro applicati successivamente.

Nei miei due volumi sulla "Preparazione dei Prodotti Chimici" questa parte introduttiva è stata omissa per non accrescerne la mole e perché, data la sua importanza pratica, fu intenzione mia e della Casa Editrice farne oggetto di un volumetto apposito onde poterla sviluppare con maggior ampiezza.

Solo oggi mi è possibile presentare il nuovo libro che costituisce il complemento dei due volumi citati e la cui lettura è bene ne preceda la consultazione. In un numero limitato di pagine esso si propone di fornire le indicazioni atte a guidare il principiante nella scelta e nell'impiego degli apparecchi adoperati nella preparazione dei prodotti chimici, i quali sono presso a poco i medesimi impiegati nelle ricerche analitiche. Così completati i manuali stilla "Preparazione dei Prodotti Chimici" cessano di essere delle semplici raccolte di dati pratici, utilissimi senza dubbio, ma privi della necessaria giustificazione delle manualità richieste. Viene in tal modo facilitata l'acquisizione della pratica e della cultura indispensabili per poter lavorare bene e razionalmente ed ottenere in conseguenza il prodotto desiderato nelle migliori condizioni di resa e di purezza.

Vengono perciò passate in rassegna le principali operazioni: il riscaldamento, il raffreddamento, la polverizzazione dei prodotti solidi, la soluzione, l'estrazione, la filtrazione, la concentrazione, l'essiccamento e la distillazione.

Sono pure date alcune informazioni preliminari su alcuni attrezzi di laboratorio di uso generale ed alcune nozioni elementari sopra la lavorazione del vetro, le quali non possono essere ignorate dal chimico che adoperando continuamente apparecchi foggiate con tale materiale deve sapere confezionare alcuni piccoli accessori di uso comune, non sempre comodamente reperibili sul mercato, almeno nella forma voluta.

I

IL LABORATORIO CHIMICO

Generalità. - I lavori di carattere non industriale che il chimico deve compiere vengono effettuati in uno o più ambienti, appositamente attrezzati, i quali si comprendono sotto la denominazione generale di «laboratorio». L'attrezzatura dipende dal genere di lavoro che viene eseguito'. Così i laboratori in cui si fanno delle analisi chimiche richiedono un corredo di apparecchi che non sono necessari quando il chimico si occupa della preparazione su piccola scala dei prodotti chimici ed anche per questi occorrono apparecchi diversi a seconda che i composti preparati sono di natura minerale od organica. Tuttavia qualunque sia l'uso a cui è destinato il laboratorio, deve trovarsi un certo numero di attrezzi che hanno carattere fondamentale ed è di alcuni di questi che ci occupiamo nelle pagine che seguono.

Il locale. - La stanza destinata al laboratorio chimico deve essere sufficientemente ampia, ben illuminata e ventilata, con pavimento in piastrelle ceramiche, che può tenersi pulito e senza polvere meglio di quelli in battuto od in mattonelle di cemento od in legno. Vi si debbono trovare uno o più banchi di lavoro, una o più cappe di aspirazione, armadi per le vetrerie, le porcellane, gli apparecchi montati, i prodotti chimici, ecc. il tutto disposto ordinatamente.

Il banco di lavoro deve avere un'ampiezza tale da permettere il funzionamento di più apparecchi senza che l'uno venga ad impedire la conduzione degli altri. Di solito il banco è fatto di legno duro (il pitch-pine è assai usato) ed è munito di cassetti piani e ad armadio, nei quali possono trovare ricovero i materiali che servono al montaggio degli apparecchi: sostegni, pinze, anelli, morsetti, lampade, treppiedi, reticelle, triangoli, bagni maria, bagni di sabbia, spatole, cucchiari, tappi di sughero e di gomma di varia grandezza, tubi di gomma di diametro e lume diverso, ecc. oltre a filtri di carta, tubi di vetro a T, a V, tubi con rubinetto e così via. Il piano del banco deve essere rivestito di piastrelle in vetro speciale o di porcellana, benché in qualche caso convenga ricorrere ad un rivestimento in lava smaltata, in lamiera di piombo od anche in resine sintetiche. Sullo stesso piano debbono trovarsi le prese di acqua, gas e se è possibile altresì quelle di vapore, di aria compressa, di vuoto, di corrente elettrica continua ed alternata. Preferibilmente tutte le prese saranno disposte in modo da non ingombrare la superficie del banco. Le varie canalizzazioni verranno disposte in apposito canale del pavimento ricoperto da assito mobile per l'eventuale controllo e dovranno essere

protette con vernici resistenti agli agenti chimici e colorate nelle tinte convenzionali onde poterle differenziare con facilità.

Quasi sempre si usa fissare al banco dei piani di legno o di vetro destinati a sorreggere le boccette dei reattivi e gli apparecchi in vetro ed in porcellana di uso più comune affinché siano a portata di mano in qualsiasi momento; ma per molte operazioni chimiche (distillazioni, preparazioni, ecc.) è meglio che il piano di lavoro sia libero e che il reagentario come pure le vetrerie e le porcellane siano collocate in una vetrina addossata ad una delle pareti della stanza. Assai utili sono le mensole-tavolo a piano piastrellato con le solite prese di acqua, di gas, ecc.; esse si prestano a ricevere apparecchi particolari.

Per quanto si riferisce agli scarichi dell'acqua è necessario che ad ogni presa esistente sul banco corrisponda il foro, di larghezza adeguata, per lo scarico e che nelle testate del banco siano infissi dei lavandini di sufficiente ampiezza, mentre un altro di maggior capacità si trovi in un angolo del laboratorio. Questo potrà servire per il lavaggio delle vetrerie e delle porcellane e nell'immediata vicinanza dovrà aversi un apposito sostegno a pioli ed a piani perforati dove i suddetti utensili saranno collocati capovolti per essere lasciati gocciolare ed asciugare.

Addossata al muro deve trovarsi almeno una cappa di aspirazione a forte tiraggio; se quello naturale non è sufficiente si installerà un dispositivo per il tiraggio artificiale mediante fiammelle a gas od un aspiratore meccanico, in modo da assicurare il rapido allontanamento nel camino dei fumi e dei vapori tossici o di odore sgradevole sviluppatisi nelle reazioni. Lo sportello anteriore della cappa sarà sempre del tipo a saliscendi ben equilibrato, mentre quelli laterali, se esistono, possono essere del tipo comune. Anche le cappe debbono aver il banco di lavoro piastrellato e parimenti il fondo, almeno per una certa altezza. Saranno poi munite delle solite prese di gas, acqua, ecc. comandate dall'esterno.

Il laboratorio chimico dovrà comprendere oltre alla grande camera altri locali più piccoli, comunicanti direttamente con la camera ma isolati da questa mediante doppie porte. In essi troveranno posto gli apparecchi destinati a particolari operazioni che per date ragioni, ad es. perché gli strumenti debbono trovarsi sottratti ai vapori acidi che quasi sempre esistono ove si compiono le ordinarie manipolazioni chimiche, non conviene porli nel laboratorio grande. Due di questi locali sono da considerarsi indispensabili: quello destinato a contenere le bilance di varia portata e sensibilità, che sono strumenti indispensabili tanto per le analisi chimiche che per la preparazione dei prodotti; l'altro per racchiudere gli apparecchi adoperati per la produzione di certi gas, ad es. dell'idrogeno solforato.

Uno di questi locali, ad es. quello delle bilance, se non è possibile avere un vano apposito, dovrà contenere la biblioteca tecnica, poiché i libri sono altrettanto indispensabili quanto le bilance. Non indichiamo quali libri vi debbono essere compresi, poiché essi dipendono dal lavoro che si deve compiere nel laboratorio; dovranno però essere presenti i prontuari od agende chimiche i cui dati (costanti fisiche, caratteristiche chimiche, ecc.) sono frequentemente necessari.

Vetriere e porcellane. - Nei laboratori chimici sono di uso corrente dei recipienti di vetro o di porcellana di varia forma a seconda degli usi a cui sono

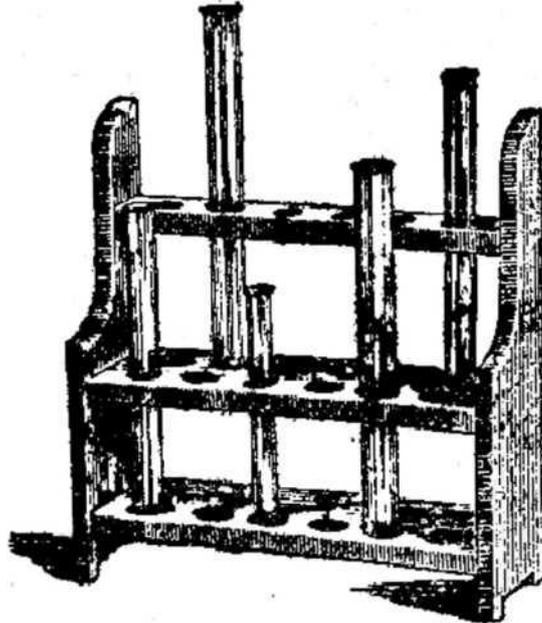


Fig. 1.

Scarabattola con tubi da saggi.

destinati; fra quelli di interesse generale sono da ricordare i seguenti.

Per le operazioni chimiche che avvengono fra piccole quantità di sostanze liquide si impiegano i tubi da saggi, chiamati anche provette, cioè dei tubi di vetro chiusi ad

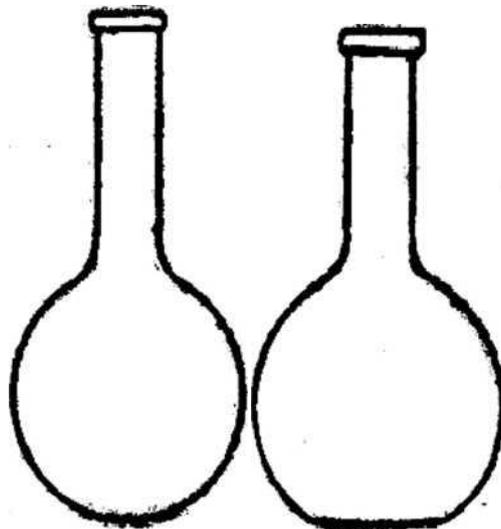
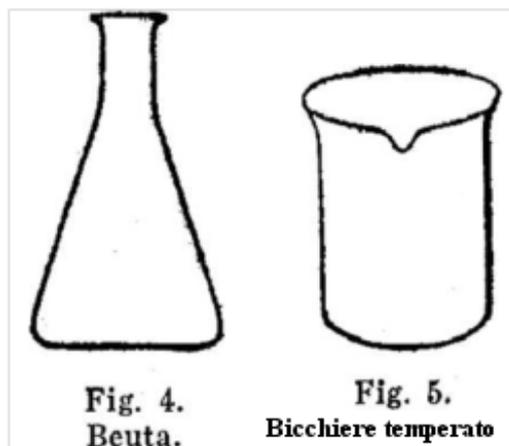


Fig. 2.
Pallone.

Fig. 3.
Matraccio.

una estremità e svasati all'altra, lunghi di solito da 15 a 18 cm. e del diametro di 1-2 cm; si tengono appoggiati su speciali sostegni di legno detti scarabattole.



I tubi da saggi si riscaldano direttamente alla fiamma di una lampada Bunsen; per evitare le proiezioni di liquido causate da ebollizione irregolare si comincia a riscaldare la parte superiore del liquido, muovendo il tubo lungo la fiamma.

Quando la quantità di sostanza sulla quale si opera è piuttosto rilevante, i tubi da saggi si sostituiscono con recipienti di maggior dimensioni, come palloni (a fondo

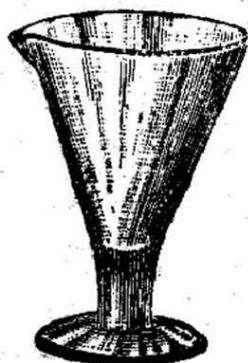


Fig. 6. Bicchiere a calice.

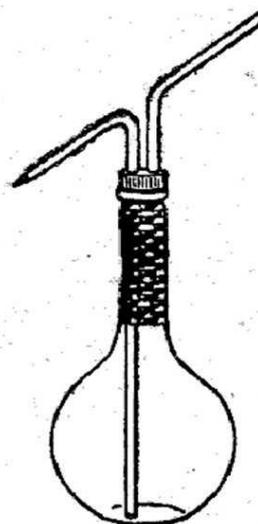


Fig. 7. Pissetta.

rotondo), matracci (a fondo piano), bevute di Erlenmeyer o beute, bicchieri temprati (becher). Le reazioni che hanno luogo a freddo si compiono anche nei bicchieri a calice con piede, i quali possono essere graduati.

Altri utensili di vetro di impiego corrente sono gli imbusti adoperati nelle filtrazioni; le pissette o bocce spruzzatrici, in cui si pongono l'acqua distillata od altri solventi da utilizzarsi nelle varie operazioni, i cilindri con piede e beccuccio, che sono graduati se occorre misurare dei volumi di liquido. Nel caso che questo sia volatile i cilindri sono chiusi da un tappo smerigliato.

Si utilizzano nella manipolazione dei liquidi anche le capsule a fondo sferico o piano in vetro, in porcellana od anche in ferro smaltato, mentre quando si tratta di portare ad alta temperatura delle sostanze solide si adoperano i crogioli, gene-

ralmente di porcellana, ma per taluni usi confezionati in nichel, argento, platino.

À proposito di quest'ultimo materiale ricordiamo che i recipienti di platino debbono essere adoperati con certe precauzioni, altrimenti vengono messi ben presto fuori di uso. Non bisogna mai riscaldare in essi sostanze capaci di sviluppare cloro, bromo, iodo; fondere idrossidi, nitrati e cianuri alcalini, metalli pesanti, solfuri e ossidi metallici di facile riduzione, sali di metalli pesanti ad acido organico, fosfati in presenza di sostanze organiche; non vanno riscaldati nella fiamma luminosa della lampada Bunsen poiché il carbone libero che vi si deposita rende il platino fragile. Inoltre quando i recipienti di platino debbono essere portati ad alta temperatura non vanno sostenuti da un triangolo di ferro nudo, bensì da quello i cui fili sono ricoperti da tubi in porcellana (biscuit) in modo che il platino non venga a contatto del ferro.

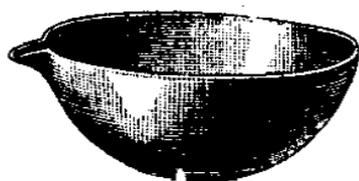


Fig. 8.
Capsula.

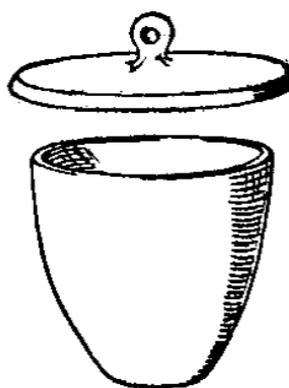


Fig. 9.
Crogiolo con coperchio.

I recipienti di platino si puliscono strofinandoli con sabbia silicea di mare umida, i cui granuli rotondi non rigano il metallo. Se alcune macchie persistono si fonde nel crogiolo del borace o del bisoifato potassico, poi si esporta la massa fusa facendo bollire il crogiolo in acqua e successivamente lo si pulisce con la sabbia di mare.

Si deve tener presente che tanto il vetro quanto la porcellana sono attaccati dai liquidi molto acidi o alcalini. Gli acidi esercitano la loro azione particolarmente sopra i vetri potassici comuni e l'acido cloridrico, il solforico ed il nitrico sono i più energici. Degli idrossidi quelli più attivi sono il sodico, il potassico ed il baritico. La porcellana resiste meglio del vetro agli agenti chimici, tuttavia si fabbricano oggi dei vetri che sopportano abbastanza bene l'azione degli alcali diluiti.

Sostegni. - Per il montaggio degli apparecchi si adoperano vari tipi di sostegni a seconda della natura dei singoli pezzi che li costituiscono e della posizione in cui debbono essere mantenuti. Largo impiego trovano i «sostegni Bunsen» formati da una base pesante a treppiede o di forma rettangolare in ghisa, portante un'asta verticale di acciaio, alla quale si adattano all'altezza voluta mediante appositi morsetti a vite: anelli, pinze, porta imbuto, ecc.

I matracci, i bicchieri, le capsule, ecc. che debbono venir riscaldati si collocano sopra dei treppiedi in ferro, mentre i palloni, le storte e gli altri recipienti a

fondo rotondo si mantengono fermi appoggiandoli su degli anelli di paglia, di giunco od anche di sughero. Assai utili sono i sostegni a tavolino il cui piano è fissabile ad altezza variabile; in loro vece si adoperano dei parallelepipedi o dei cilindri di legno di varia dimensione e sovrapponibili. Questi ultimi si sostituiscono con il sostegno a doppio cuneo rappresentato dalla fig. 13, elle è di facile costruzione. Si compone di

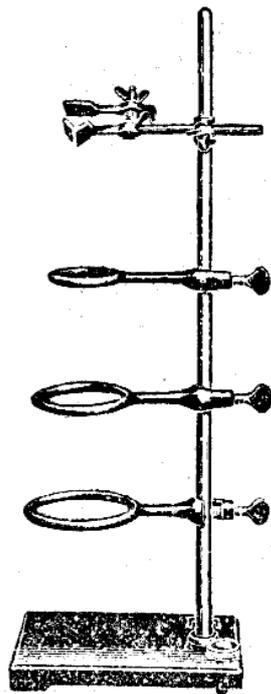


Fig. 10.
Sostegno Bunsen
con pinza e anelli.

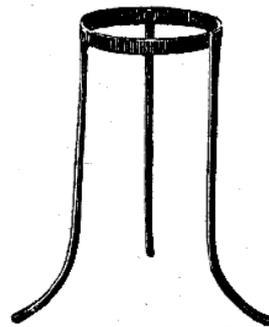


Fig. 11.
Sostegno a treppiedi.

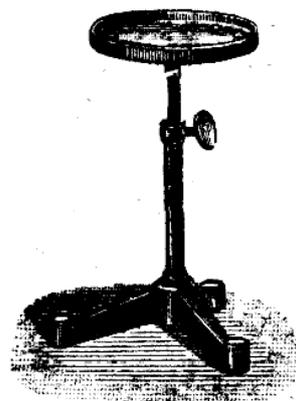


Fig. 12.
Sostegno a tavolino.

due cunei di legno adiacenti uno sull'altro per i due piani A B e D E, i quali sono ricoperti di velluto mantenuto fisso per incollatura o mediante puntine; lo sfregamento dei due piani è tale che si può collocare sulla faccia D F del piccolo cuneo un peso di qualche Kg. senza timore che esso scivoli verso il basso.

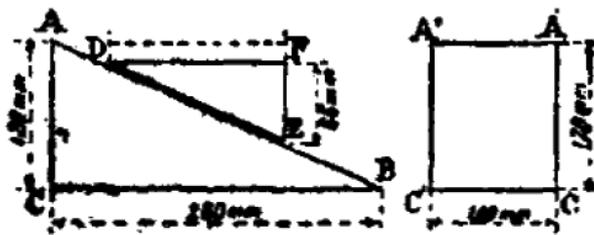


Fig. 13.
Sostegno a doppio cuneo.

Agitatori. - La buona mescolanza delle sostanze solide o liquide con altri liquidi, necessaria in molte reazioni chimiche ed anche nelle operazioni di soluzione, di emulsione, ecc. richiede che la massa venga tenuta in movimento mediante una buona agitazione.

Se si tratta di volumi ridotti di liquidi e se la durata della operazione è limitata si agita comunemente a mano con una semplice bacchetta di vetro. Quando però il volume del liquido è notevole o l'agitazione va prolungata per molto tempo si ricorre ad agitatori meccanici, messi in moto mediante una piccola turbina ad acqua od un motorino elettrico. Le turbine di Rabe sono molto adatte; si collegano con l'aiuto di un tubo di gomma al rubinetto di una comune canalizzazione di acqua ed il consumo di questa non è molto elevato, mentre la turbina può mettere in moto contemporaneamente due o tre agitatori. Sono tuttavia da preferirsi i piccoli motori elettrici, i quali assicurano un funzionamento più regolare. Infatti il movimento prodotto con le turbine è soggetto alle variazioni di portata della canalizzazione e può anche cessare improvvisamente compromettendo l'operazione se ad es. il tubo di gomma si stacca dal rubinetto a causa di una legatura imperfetta.

Gli agitatori meccanici sono costituiti da un bastoncino foggato in modo vario, girevole in un apposito sostegno e terminante in una puleggia in legno duro od in metallo; possono essere confezionati in vetro, in porcellana od in acciaio inossidabile. La loro forma ha grande importanza dovendo assicurare nel più breve tempo possibile il miglior contatto fra i prodotti reagenti, senza dar origine a punti morti ed evitando la formazione di spruzzi. Se si tratta di agitare semplicemente dei liquidi l'agitatore può essere un semplice bastoncino foggato a zig-zag oppure a doppio U, ma in non pochi casi sono da preferirsi gli agitatori terminanti con palette disposte a mo' di elica, le cui dimensioni debbono essere tali da generare nel loro rapido movimento rotativo una colonna liquida ascendente che occupi buona parte del recipiente per scendere tanto lungo le pareti quanto nella parte centrale ove per la reazione centrifuga si produce un effetto di vuoto. Questi agitatori sono poco adatti quando si hanno delle sostanze solide a peso specifico elevato le quali tendono a deporsi sul fondo del recipiente o negli angoli di questo; gli agitatori debbono in tal caso essere muniti di palette raschianti che proiettino verso l'alto le particelle solide.

Per le reazioni che si fanno avvenire nei palloni l'effetto prodotto dai comuni

agitatori a palette è quanto mai ridotto, poiché le eliche non possono essere che piccole, altrimenti non passano nel collo del recipiente. È consigliabile allora impiegare l'agitatore di Schulze a braccia snodate che nella posizione di riposo assumono una direzione verticale, mentre si dispongono in senso orizzontale quando l'agitatore ruota rapidamente. Si presta meglio, essendo privo di parti metalliche facilmente intaccate, l'agitatore di George rappresentato dalla fig. 14, il quale è di facile costruzione. Un tubo di vetro foggato a T assai corto è saldato ad un lungo e robusto bastoncino di vetro; nel ramo orizzontale del tubo a T viene introdotta una bacchetta di vetro di diametro alquanto minore, che all'uscita è piegata due volte ad angolo retto ma in direzione opposta e le cui estremità sono arrotondate per fusione. Nella posizione verticale, rappresentata in A, l'agitatore penetra con facilità nel collo del pallone e una volta nell'interno, quando viene messo in moto, per effetto del movimento di rotazione le braccia mobili si dispongono orizzontalmente ed agitano il contenuto del recipiente.

L'agitazione nei palloni chiusi da un tappo, nelle bottiglie e simili viene raggiunta con le macchine scuotitrici, nelle quali i recipienti sono fissati in posizione verticale od orizzontale sopra un piano al quale si comunica un movimento oscillatorio o di rotazione. Sono da preferirsi i dispositivi che imprimono al liquido nello stesso tempo i due movimenti.

Quando è applicabile si ottiene in una massa liquida una buona agitazione inviando in essa sotto la forma di grosse bolle una corrente di aria o di gas inerte; se contemporaneamente il liquido deve essere riscaldato si può ricorrere ad una corrente di vapore acqueo.

Tappi. - Per montare gli apparecchi si impiegano molto frequentemente dei tappi di sughero e di gomma pieni e forati. Quelli di sughero debbono essere omogenei, privi di fessure e di giusta forma conica; se ne aumenta la plasticità comprimendoli per qualche tempo nel senso del loro diametro con il palmo della mano o meglio mediante il così detto « schiaccia-tappi ». Se il tappo è troppo grosso per penetrare nel collo del recipiente da chiudere se ne diminuisce il volume ritagliandolo con un coltello ben affilato, sempre mantenendo la forma conica regolare. Si rende poi uniforme la superficie tagliata mediante delle raspe. Si incomincia il lavoro con la raspa a grana più grossolana per proseguire con quelle più fini. Il tappo è tenuto applicando il pollice e l'indice della mano sinistra sulle due basi circolari, poi si strofina la superficie con la raspa facendola muovere quasi tangenzialmente alla superficie da produrre, nel mentre si gira dolcemente il tappo su se stesso durante ogni movimento di ritorno della raspa. Infine si tolgono le asperità della superficie con una lima a grana molto fina.

Se i tappi debbono venir attraversati da tubi si perforano parallelamente all'asse con dei fori cilindrici aventi lo stesso diametro dei tubi. A tale scopo si fa arroventare un bastoncino di ferro cilindrico appuntito all'estremità, di diametro inferiore a quello del foro da praticare e sostenuto da un manico di ferro; tenendo

il tappo fra le dita vi si fa penetrare il bastoncino secondo l'asse centrale, facendo ruotare il tappo su se stesso. Le pareti del foro carbonizzate sono tolte successivamente con una lima «a coda di topo», il cui lavoro deve essere fatto con cautela onde ottenere un foro regolare a superficie levigata. Si riesce più agevolmente ad ottenere dei fori nei tappi di sughero ricorrendo ai « fora-tappi » di Mohr, formati da una serie di tubi cilindrici in acciaio, le cui estremità sono da una parte a tagliente, dall'altra foggiate a testa munita di due fori opposti atti al passaggio di un bastoncino metallico; questo permette di manovrare meglio il tubo. Si appoggia il tagliente sulla base del tappo e dando al tubo un movimento di rotazione lo si fa penetrare secondo l'asse sino ad attraversare il tappo; si termina poi con una lima a coda di topo.

Quando si debbono fare nello stesso tappo più fori è necessario dar loro delle direzioni parallele conservando fra i diversi fori uno spessore sufficiente di sughero onde evitare che i tubi di vetro vengano a contatto fra loro.

Si aumenta la resistenza dei tappi verso l'azione distruttiva di certi reattivi chimici, particolarmente sensibile con gli alcali caustici, l'acido nitrico ed il cloro, impregnandoli di paraffina per immersione in un bagno di questo prodotto portato allo stato fuso od in una sua soluzione in benzina.

I tappi di gomma sono raccomandabili per la chiusura dei recipienti che racchiudono sostanze capaci di disaggregare il sughero o di provocare l'aderenza dei tappi di vetro; non vanno usati in presenza di prodotti che esercitano un'azione solvente od anche soltanto rigonfiante sulla gomma elastica, come benzene, cloroformio, ecc. Si trovano in commercio confezionati in diversa grandezza tanto pieni che forati; invecchiano con il tempo diventando duri e quindi inseribili.

I tappi di vetro lavorati a smeriglio assicurano una chiusura ermetica, ma hanno l'inconveniente di aderire talvolta al collo dei recipienti in modo da renderne impossibile l'apertura. Questo fatto si produce quasi sempre per una delle cause seguenti:

1) Cambiamenti sensibili di temperatura che si fanno sentire più sul collo del recipiente che sul tappo, provocando delle dilatazioni e delle contrazioni nel collo, le quali hanno un effetto di cuneo e fanno penetrare eccessivamente il Tappo.

2) Infiltrazione di liquido fra il collo del recipiente ed il tappo. In alcuni casi il liquido abbandona nei piccoli interstizi delle sostanze solide cristallizzate, in altri provoca la disaggregazione superficiale del vetro con formazione di silicati assai duri. Quest'ultimo è il caso che conduce ad una specie di saldatura del tappo, il quale non può più essere tolto.

Per togliere i tappi così solidamente incastrati si possono applicare diversi modi. Si comunicano, agendo sulla testa del tappo, delle leggere trazioni in tutti i sensi in modo da vincere le aderenze e staccare poco a poco le particelle solide che si trovano negli interstizi. Convien talora anche battere dolcemente la testa del tappo, da sotto in su, adoperando un bastoncino di legno ed usando una grande

attenzione per non far saltare il tappo. Se questi mezzi sono inefficaci si può far intervenire l'azione solvente di alcuni liquidi molto fluidi, come acqua alcolizzata, etere solforico, benzina, ecc. che si cerca di far penetrare nell'interno versandone alcune gocce nell'orlo del collo. Il mezzo più efficace consiste però nel riscaldare convenientemente il collo senza che il tappo risenta l'effetto del calore, per cui il solo collo si dilata: in questo preciso momento qualche colpo laterale o da sotto in su comunicato al tappo od un forte movimento di torsione e di trazione ne provoca l'uscita, Bisogna però riscaldare uniformemente e dolcemente altrimenti si provoca la rottura del collo. Il riscaldamento si effettua immergendo per alcuni minuti il recipiente in un bagno di acqua calda o meglio infilando attorno al collo un po' di carta che poi si accende, lasciandola bruciare solo per pochi secondi; in qualche caso è necessario riscaldare a temperatura più elevata muovendo il collo del recipiente nella fiamma luminosa di un becco Bunsen.

Per impedire l'aderenza dei tappi di vetro, quando la natura della sostanza racchiusa nel recipiente non lo vieta, è bene spalmare leggermente tanto il collo che il tappo di vaselina o di una composizione lubrificante a base di caucciù e di vaselina analoga a quella adoperata nei rubinetti a vuoto (si veda il paragrafo sulla distillazione nel vuoto).

II LAVORAZIONE DEL VETRO

Generalità. - La confezione degli apparecchi in vetro adoperati nei laboratori chimici richiede una grande abilità manuale che si acquista con una lunga pratica sotto una buona guida. Non si può quindi pretendere che il chimico analista o quello addetto alla preparazione ed allo studio dei prodotti chimici sia capace di costruire gli apparecchi più o meno complessi che adopera. Tuttavia è bene che abbia conoscenza dei procedimenti fondamentali di lavorazione del vetro e sia perciò in grado di confezionare alcuni semplici accessori di uso comune, tanto più che non sempre gli apparecchi ritirati dal commercio si possono adoperare senza adattamenti a certi particolari lavori. Per ovvie ragioni ci limitiamo nelle pagine che seguono ad indicare le norme per la costruzione di alcuni fra i principali di questi accessori,

I vetri adoperati sono di solito a base di potassa e calce e perciò posseggono una buona resistenza chimica generale ed un punto di rammollimento più alto dei vetri formati da silicati di sodio e calcio, la cui maggior fusibilità, facilitandone la lavorazione, li fa tuttavia adoperare per oggetti comuni. Si impiegano anche dei vetri a base di potassa, soda e calce, i quali godono di proprietà intermedie, dei vetri speciali a composizione complessa e dei vetri piombiferi (cristallo).

È indispensabile conoscere sempre la natura del vetro da lavorare e soprattutto il comportamento al calore. Le saldature ad es. tengono solo se avvengono fra vetri di eguale composizione e quindi aventi lo stesso punto di rammollimento e identico coefficiente di dilatazione o presso a poco; in caso contrario nelle parti saldate si producono delle tensioni che ne provocano la rottura spontanea durante il raffreddamento oppure rendono la congiunzione così fragile da non resistere ad urti leggeri. Alcuni vetri riscaldati troppo a lungo in prossimità del punto di rammollimento tendono a « devetrificare », cioè ad assumere una struttura cristallina che li rende fragili; si riconosce la trasformazione strutturale dal fatto che nei punti ove si produce, il vetro diventa bianco ed opaco. I vetri che hanno costata tendenza debbono venir riscaldati per il minimo tempo indispensabile. I buoni vetri di Murano, di Turingia, ecc. si lavorano bene e possono essere tenuti a lungo nella fiamma senza devetrificare. I vetri così detti di Boemia rammolliscono a temperatura più elevata e si impiegano nella confezione di apparecchi a cui è richiesta una buona resistenza al calore, ad es. tubi per combustioni. Alcuni vetri di Jena e di Murano, a base di borosilicati di zinco, bario, sodio ed alluminio,

posseggono un piccolo coefficiente di dilatazione e resistono bene al calore, meno però del vetro Pirex ad alto tenore in silice, il quale sopporta sbalzi repentini di temperatura. Il cristallo, di facile fusibilità, si presta per apparecchi la cui costruzione comporta molte saldature, ma la sua resistenza chimica è piuttosto debole ed inoltre va lavorato a fiamma nettamente ossidante, altrimenti annerisce per riduzione del silicato piombifero in piombo metallico che si libera allo stato di particelle minutissime.

Salvo quando si debbono confezionare degli agitatori, dei supporti, ecc. che richiedono l'impiego di bastoncini di vetro, si adoperano dei tubi di vario diametro e spessore, i quali vanno tenuti orizzontalmente in casse al riparo dalla polvere, dall'umidità e dai vapori acidi; se collocati in posizione verticale tendono con il tempo ad incurvarsi tanto più se di spessore sottile. Vanno sempre puliti con molta cura, strofinandoli tanto all'esterno che all'interno con uno straccio leggermente umido, facendoli poi asciugare perfettamente. Se sono molto sporchi si lavano con acido nitrico o con una soluzione concentrata di acido cromico e successivamente si risciacquano a lungo con acqua, completando il lavaggio prima con alcol, poi con etere.

La lavorazione del vetro si fa portandolo allo stato pastoso e quindi plastico per riscaldamento nella fiamma di una lampada a gas a soffieria (vedi cap. III); si regola il diametro del tubo di efflusso dell'aria, che può venir cambiato, a seconda della lunghezza e della larghezza che deve avere la fiamma. Questa non deve essere oscillante e quindi la corrente di aria non deve arrivare a sbalzi; se essa è prodotta da un mantice a pedale, il movimento del piede deve essere regolare. Per tubi di vetro di piccolo diametro si impiega anche la fiamma luminosa ottenuta bruciando il gas nella stessa lampada a soffieria ma chiudendo l'accesso dell'aria oppure in un comune becco a farfalla.

Per avere piccole fiamme a dardo si impiega il cannello ferruminatorio, in cui la corrente d'aria è prodotta soffiando con la bocca. Questo semplice apparecchio è costituito da un tubo generalmente di ottone ad imboccatura svasata, piegato ad angolo retto con l'estremità appuntita e portante di solito un rigonfiamento che fa da camera di aria e nello stesso tempo da condensatore dell'umidità dell'aria soffiata. Tenendo la punta del cannello sull'orlo della fiamma luminosa di una lampada Bunsen e soffiando moderatamente, la corrente di aria piega la fiamma allungandola a punta nella direzione della corrente di aria e si ha un « dardo riducente » poco caldo. Introducendo invece l'estremità appuntita per qualche mm. nella fiamma oscura di un becco Bunsen e soffiando forte si ottiene un « dardo ossidante » molto caldo. I vetri ad alto punto di rammollimento (vetri duri), come il Pirex, si lavorano alla lampada a soffieria alimentata con ossigeno invece di aria.

Le fiamme luminose sono usate di solito per ricuocere il vetro affinché assuma uno stato di equilibrio stabile nelle parti riscaldate. Le saldature vanno sempre ricotte e poi raffreddate lentamente nella fiamma luminosa; il carbone che essa

deporre sul vetro rallenta la dispersione del calore ed impedisce che l'aria esterna arrivi bruscamente sul vetro ancora caldo provocandone la rottura. In qualche caso il raffreddamento si effettua molto lentamente tenendo l'oggetto in una stufa. Non si deve mai deporre un pezzo di vetro riscaldato sopra un corpo freddo, bensì collocarlo su un cartone di amianto tenuto in prossimità della fiamma.

Il vetro si rompe se è introdotto rapidamente in una fiamma molto calda; va quindi riscaldato progressivamente e tanto più adagio quanto maggiore è lo spessore del tubo. Il calore va distribuito con la maggior uniformità ed in conseguenza il tubo viene fatto girare continuamente nella fiamma sostenendolo con ambo le mani in modo da mantenerlo in posizione orizzontale ed evitando che si deformi quando è stata raggiunta la temperatura di rammollimento. Il movimento di rotazione deve essere uniforme ed eguale per le due estremità affinché non si produca alcuna torsione nella parte rammollita; non debbono pure esercitarsi le più leggere trazioni le quali assottiglierebbero il vetro nella stessa parte.

Taglio dei tubi. - Il taglio dei tubi di vetro di piccolo diametro è un'operazione semplicissima. Si strofina nel punto da tagliare la superficie dei tubi in senso normale all'asse con il tagliente di una lima triangolare o con una robusta lama di acciaio temprato (coltello da vetro, pezzo di lama di sega sottoposta a tempera dura ad es. per immersione in mercurio) in modo da intaccare leggermente il vetro; non è necessario, se il diametro del tubo non supera 2 cm, che l'incisione faccia il giro del tubo, ma è sufficiente che abbia una lunghezza di qualche mm. Prendendo il tubo con le due mani in modo che il tratto inciso sia posto fra queste, si tira lentamente esercitando con i pollici una leggera flessione; se l'incisione è sufficientemente profonda il tubo si seziona secondo una superficie piana.

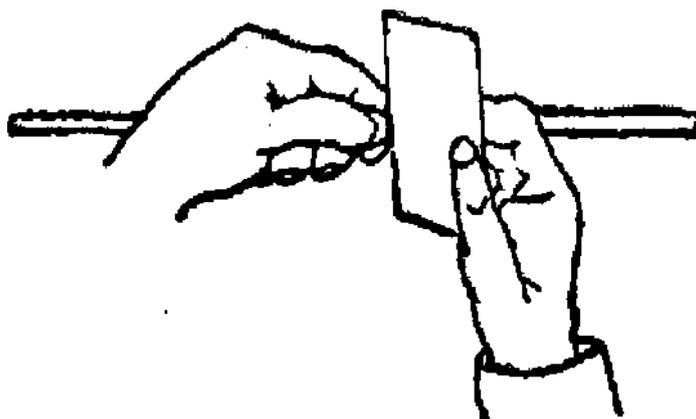


Fig. 18.

Come si intacca un tubo di vetro

I tubi di diametro più grande vanno incisi dapprima nel modo sopra indicato, poi provocando la fessurazione del vetro nel senso del taglio con l'applicare a 2-3



Fig. 19.

Una leggera flessione e il tubo è rotto

mm. dal taglio nella stessa direzione l'estremità appuntita ed arroventata di un bastoncino di ferro. A contatto del corpo caldo l'incisione prosegue e facendo avanzare, sempre nella stessa direzione, la punta rovente si estende la fessurazione sino a che il tubo si rompe da solo. Invece del bastoncino di ferro si può far uso di un pezzo di « carbone di Berzelius », piccola bacchetta cilindrica del diametro di 3-4 mm., la quale gode la proprietà di bruciare senza fiamma quando venga accesa. Si preparano questi « carboni » lasciando rigonfiare 15 gr. di gomma adragante in una quantità di acqua sufficiente per avere una mucilaggine densa, alla quale si incorporano 8 gr. di resina benzoina sciolta in un po' di alcol e tanta polvere di carbone di legna da ottenere una pasta omogenea e consistente. Si foggia la pasta in bacchette che si lasciano asciugare all'aria.

I tubi di notevole diametro e spessore si tagliano anche incidendoli dapprima per un certo tratto con la lima triangolare o con il coltello da vetro, poi avvolgendoli dalle due parti della incisione e molto vicino a queste con delle listerelle di caria da filtro inumidita. Facendo arrivare il dardo appuntito della fiamma sulla fessura e girando il tubo, lo si rompe regolarmente. Si può anche avvolgere sul tubo, preventivamente inciso nel modo solito, un filo di platino o di nichelcromo, che poi si arroventa per passaggio di una corrente elettrica.

Per tagliare tubi di vetro di diametro grande ed anche i recipienti di varia forma si impiega con vantaggio un diamante da vetrai montato in modo che il diamante sia disposto su un braccio laterale. Si introduce, impugnando il manico, il diamante nel tubo alla distanza voluta e facendo ruotare il manico si traccia nell'interno una incisione circolare. Qualche piccolo urto all'esterno è sufficiente per staccare le due parti del tubo.

Le lastre di vetro piane si tagliano, come è noto, mediante un diamante da vetrai appoggiandone la parte tagliente sul vetro e guidando il taglio mediante un regolo di ferro.

Bordatura di un tubo. - Per togliere ai tubi di vetro tagliati le asperità che sono pericolose per l'operatore e tagliano i tubi di gomma impiegati nel loro raccordo, si «bordano», cioè si arrotonda la sezione. A tale scopo la si lavora dolcemente con una lima oppure si determina il rammollimento della estremità del tubo riscaldandolo al rosso, nel mentre lo si tiene in continuo movimento attorno al suo asse; si determina così una contrazione nella massa del vetro che è sufficiente per smussarne i bordi. Si deve evitare un riscaldamento troppo pro-

lungato, altrimenti il vetro fuso si accumula alla estremità del tubo diminuendone il lume sino ad annullarlo.

Si procede nello stesso modo con i bastoncini di vetro.

Piegatura dei tubi. - Si riscalda il tubo da curvare con la maggior regolarità e per una lunghezza eguale a quella dell'arco da descrivere e appena il vetro è abbastanza rammollito da cedere al più leggero sforzo delle mani, lo si toglie dalla fiamma e con una regolare flessione lo si piega secondo l'angolo voluto, evitando ogni movimento laterale per mantenere la curvatura nello stesso piano. Se non è stato possibile, causa il raffreddamento del vetro, ottenere subito la curvatura desiderata, si torna a riscaldare e si continua nella piegatura non appena è stato raggiunto un grado idoneo di rammollimento. Se la curvatura è ben fatta il tubo conserva in tutti i punti il suo diametro, ma se il riscaldamento non è stato uniforme il tubo nella parte piegata risulta appiattito ed anche fragile in tal punto.

Per curvare tubi di vetro di piccolo diametro, sino a 5-6 mm., si preferisce ricorrere alla fiamma luminosa di una lampada Bunsen o meglio ancora a quella ottenuta con un becco a farfalla, disponendo il tubo come è indicato nella fig. 20; naturalmente durante il riscaldamento, che avviene gradatamente ed in un tempo maggiore, si fa ruotare il tubo attorno al suo asse, procedendo in seguito come è stato detto più sopra.

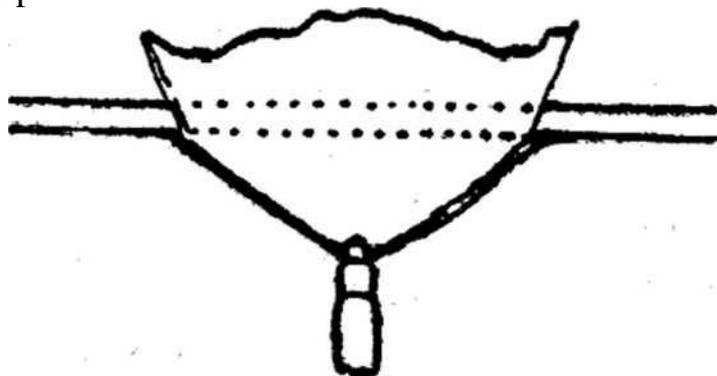


Fig. 20.

Riscaldamento di un tubo nella fiamma a farfalla.

Dovendo piegare dei tubi larghi e sottili, conviene chiudere una estremità con un tappo, riscaldare progressivamente sino a raggiungere il rammollimento uniforme, esercitare sulle due parti la flessione opportuna, mentre si soffia dolcemente all'altra estremità, allo scopo di comprimere l'aria racchiusa nell'interno; si evita così che il tubo si appiattisca durante la curvatura. Per facilitare il maneggio del tubo si soffia attraverso un tubo di gomma applicato alla estremità libera.

I tubi ad U si ottengono nel modo seguente. Dopo aver tagliato il tubo nella lunghezza voluta e bordato le estremità, si chiude una di queste con un tappo, poi dopo aver segnato la sua metà, si riscalda in una larga fiamma per tutta la lunghezza della curvatura; non appena il vetro è sufficientemente rammollito, lo si toglie dalla fiamma e lo si piega in un colpo solo soffiando nell'interno per

mantenere inalterato il diametro. Se il diametro del tubo non consente la curvatura in un'unica volta, la si fa progressivamente tornando a riscaldare.

Per ottenere un tubo piegato ad S (tubo di sicurezza) si comincia a piegarne una parte ad angolo molto acuto affinché non resti impedita la piegatura dell'altra parte, poi si curva questa in modo che il ramo libero sia parallelo al tubo centrale;

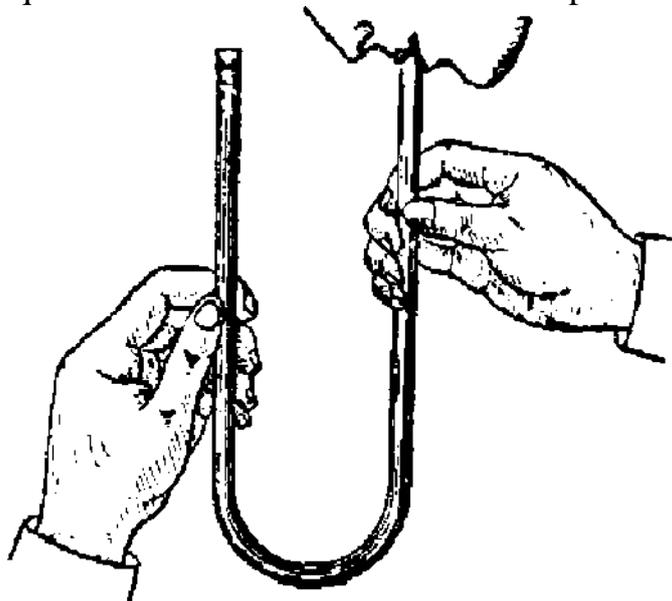


Fig. 21.

Piegatura di un tubo ad U

riscaldando successivamente la prima curvatura la si raddrizza portandola in un piano parallelo all'altra.

Tiratura a punta di un tubo. - Si riscalda dolcemente il tubo nel modo già indicato sostenendolo con le mani per evitare ogni deformazione e quando il vetro si è abbastanza rammollito, lo si toglie dalla fiamma e lo si sottopone da ambo le parti ad una trazione lenta e regolare nel senso del suo asse senza arrestarne la rotazione. Il tubo si allunga restringendosi e forma due coni regolari uniti da un piccolo tubicino. I due coni sono tanto più lunghi quanto più grande è il tratto di vetro rammollito; sono simmetrici se il riscaldamento e la trazione sono stati uniformi; il tubicino che unisce i due coni è tanto più lungo e sottile quanto più il tubo è stato riscaldato e la trazione è stata forte.

Si può anche riscaldare l'estremità del tubo da appuntare ed applicando sulla parte rovente il capo di un bastoncino di vetro la si fa aderire a questo; sempre facendo ruotare il tubo lo si toglie dalla fiamma e tirando regolarmente il bastoncino si determina l'allungamento del tubo, arrestandolo quando il cono ha raggiunto le dimensioni volute.

Se il tubo deve essere tirato con un'estremità capillare si procede come segue: si parte da un tubo di vetro del diametro di 5-6 mm. e dopo averlo riscaldato per un certo tratto lo si tira nel modo sopraindicato avendo cura di avere un tubicino regolare piuttosto lungo, che si allunga ancora riscaldandolo nuovamente alla

fiamma luminosa, Alla fine si taglia la punta e si controlla se il tubicino è veramente capillare immergendone l'estremità in un bicchiere di acqua e soffiando nel tubo; le bolle di aria che gorgogliano nell'acqua debbono essere assai fini ed in piccolo numero.

Chiusura dei tubi - Quando si vuole chiudere l'estremità di un tubo terminandolo con una calotta sferica si comincia a tirarlo nella vicinanza immediata di questa estremità (posizione A della fig. 22), poi si riscalda la sommità del cono da chiudere e con un movimento di rotazione si stacca la parte affilata (posizione B); riscaldando la punta prodotta si lascia il vetro accumularsi in una perlina (posizione C), che si toglie facendola aderire ad un bastoncino di vetro arroventato e tirando opportunamente. Si ripete più volte questa operazione sino a che l'eccesso di vetro è stato esportato ed allora si riscalda piuttosto forte la chiusura ancora irregolare, soffiando dolcemente dall'estremità aperta e mantenendo costante mente il tubo in movimento rotatorio attorno ai suo asse. L'estremità chiusa rigonfia e prende la forma di una calotta sferica di spessore regolare (posizione D).

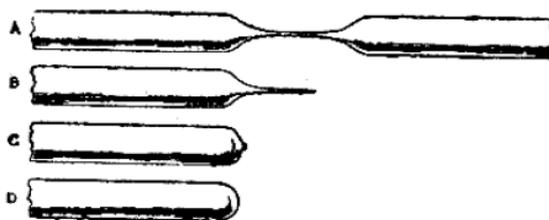


Fig. 22.
Le diverse fasi di chiusura di un tubo

Volendo ottenere una chiusura piana quando il tubo corrisponde alla posizione C lo si riscalda in una fiamma più larga, poi lo si appoggia sopra un cartone di amianto caldo soffiando gradatamente per portare la massa pastosa di vetro contro il cartone; infine si fa raffreddare nella fiamma luminosa della lampada.

I tubi chiusi adoperati nel riscaldamento delle sostanze sotto pressione (vedere il cap. III) si ottengono partendo da un tubo di vetro poco fusibile lungo non meno di 40-50 cm e dello spessore minimo di 2 mm. Dopo averlo chiuso nel modo che è stato sopra descritto, avendo cura di non produrre alcuna devettrificazione nella parte riscaldata e che il fondo presenti il medesimo spessore del tubo, si introducono nell'interno le sostanze reagenti evitando di sporcare l'estremità aperta. Si chiude poi il tubo procedendo come segue: si riscalda l'estremità alla fiamma e quando il vetro si è rammollito uniformemente vi si salda una bacchetta di vetro di diametro non troppo piccolo. Riscaldando a fiamma più forte un po' al disotto della saldatura, mentre si fa ruotare il tubo in posizione quasi verticale, lo si stira in un tubo non troppo lungo. Si spezza questo e si determina la chiusura della punta riscaldando forte e lasciando che il vetro si accumuli in spessore uniforme e sufficiente; a questo punto si stira leggermente la punta per determinare la for-

mazione di un canaletto capillare lungo 2-3 mm con parete più spessa che è possibile ed infine si raffredda lentamente nella fiamma luminosa. Il tubo così chiuso resiste a pressioni interne abbastanza elevate.

Soffiatura di una bolla - Questa operazione richiede un po' di pratica per giungere a delle bolle di forma regolare. Se la bolla deve trovarsi alla estremità di un tubo, si chiude questo, poi riscaldandolo per una lunghezza superiore a quella che corrisponde al diametro della bolla, lo si toglie dalla fiamma e, mantenendolo in movimento rotatorio regolare, si solita nell'interno dapprima dolcemente poi aumentando la pressione man mano che il vetro si raffredda. Convieni soffiare attraverso ad un tubo di gomma applicato all'estremità aperta. Si deve avere la precauzione di riscaldare il tubo in modo da riunire una quantità di vetro sufficiente per dare un giusto spessore alle pareti della bolla, poiché se esse sono troppo sottili la bolla è fragile; inoltre è necessario soffiare in modo continuo e non a balzi altrimenti la bolla riesce deformata.

Se la bolla deve essere a metà o quasi del tubo si chiude un'estremità con un tappo, si riscalda il tubo nel punto voluto su un tratto abbastanza lungo, poi soffiando come è stato sopra indicato, si determina la formazione della bolla sferica. Se questa non ha il diametro desiderato si soffia in vicinanza una seconda ed anche una terza bolla, poi riscaldandole tutte in una fiamma larga si riuniscono per soffiamento in una sola.

Una grossa bolla può essere ottenuta altresì partendo da un tubo di vetro avente lo stesso diametro della bolla o stirandolo uniformemente alle due estremità, oppure stirando leggermente un pezzo di tubo di dimensioni eguali a quelle che deve avere la bolla e saldandovi due tubi di vetro di minor diametro.

Svasatura di un tubo - Le estremità dei tubi o i fori fatti negli oggetti di vetro che debbono poi essere chiusi da un tappo vanno rinforzati nei bordi con la svasatura. A tale scopo si riscalda l'orlo per 2-3 mm, ed anche più come se si volesse bordarlo, poi vi si fa entrare, girandola con regolarità, un'asta conica di ottone riscaldata, tenendo ben centrata l'estremità appuntita.

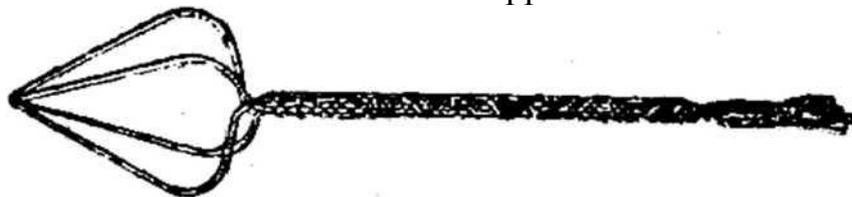


Fig. 23.
Utensile per svasare un tubo.

Sotto la pressione dell'asta il vetro rammollito si addensa e prende una forma conica regolare. In luogo dell'asta metallica si adopera anche un pezzo di carbone di storta tagliato a forma di cono e sostenuto da un manico di legno, oppure lo strumento rappresentato dalla fig. 23, il quale dà una svasatura molto regolare.

Foratura del vetro - Per fare un foro di piccolo diametro in una lastra, in un tubo, in un flacone, ecc. si impiega un trapano di acciaio duro (temperato nel mercurio) che si fa ruotare con grande regolarità senza esercitare una pressione soverchia, dovendosi non spezzare il vetro ma corroderlo poco a poco. Occorre evitare che il vetro si riscaldi e se si tratta di una lastra di vetro la si appoggia sopra un piano di sughero o sopra un cartone di amianto. Per facilitare la disaggregazione del vetro si mantiene la punta del trapano costantemente bagnata con una soluzione di canfora in essenza di trementina o con una composizione ottenuta lasciando digerire per 8-10 giorni alla temperatura ordinaria 250 gr. di sale di acetosella e 5 spicchi di aglio pestati in 60 gr. di acqua ragia.

Invece del trapano si usa anche un tubo di rame o di ottone di piccolo diametro e spessore ad estremità tagliente, che si fa ruotare rapidamente bagnandolo con una poltiglia di acqua e smeriglio.

Una volta fatto il foro lo si regolarizza mediante una lima a coda di topo umettata con la soluzione trementinica sopra citata, avendo cura di non scheggiare il vetro, ma di esportare le sole asperità eventuali.

Dovendosi fare un foro in un tubo a pareti sottili il mezzo migliore è il seguente: si soffia con il cannello ferruminatorio nell'interno della fiamma di un becco Bunsen in modo da avere un dardo ossidante, la cui punta si dirige nel luogo da perforare; quando il vetro è sufficientemente rammollito lo si tocca con un tubo di vetro riscaldato, il quale vi aderisce. Esercitando una leggera trazione si determina la formazione di una punta conica la cui base è tanto più larga quanto più grande è stata la superficie riscaldata. Si taglia allora la punta alla sua base e poi si bordano leggermente gli orli del foro così prodotto.

Fori in un tubo di vetro si ottengono anche chiudendone una estremità con un tappo, riscaldandolo nel punto ove deve essere aperto il foro e soffiandovi forte quando il vetro è sufficientemente pastoso. Si forma in tal modo una bolla assai sottile, che si rompe; dopo aver tolto le asperità con la lima imbevuta di essenza di trementina e canfora, si borda la parte aperta. Con un po' di pratica si riesce ad ottenere dei fori regolari del diametro voluto.

Saldatura dei tubi - Per riunire due tubi per saldatura è necessario, come abbiamo detto nel primo paragrafo di questo capitolo, impiegare vetri di egual natura, non facilmente devetrificabili e procedere poi ad una ricottura delle parti saldate. Attenendosi alle norme che vengono date e con un po' di pratica si riesce ad ottenere delle saldature regolari che resistono tanto alle comuni variazioni di temperatura quanto agli urti moderati.

Se i tubi hanno il medesimo diametro, si chiude con un tappo l'estremità di uno di essi, poi si riscaldano con la maggior uniformità possibile i bordi da riunire per una lunghezza di 1-1,5 mm. e quando il vetro si è ben rammollito, senza togliere i due tubi dalla fiamma, si applicano esattamente uno contro l'altro, premendo leggermente per facilitare l'adesione e produrre un leggero schiacciamento. Allargando allora la fiamma si riscalda il tratto unito, poi si soffia

nell'interno per l'apertura rimasta libera determinando una piccola dilatazione, più regolare che sia possibile, nel punto saldato. Si riporta il tubo nella fiamma, si rammollisce nuovamente il vetro sempre mantenendo il tubo in movimento rotatorio; per contrazione la dilatazione sparisce poco a poco. Arrestandola al momento giusto ed esercitando una leggera trazione secondo l'asse si dà al punto saldato un diametro eguale a quello dei due tubi. Se i tubi da riunire sono molto grossi è difficile saldarli in un colpo solo; si procede allora ad una saldatura progressiva riscaldando sezioni regolari; alla fine si riscalda tutta la zona soffiando e stirando per regolarizzare la saldatura.

Quando i due tubi hanno diametro ineguale, si stira il più grosso in modo però che la parte allungata non risulti troppo sottile, poi si taglia la parte allungata in un punto in cui essa ha il medesimo diametro del tubo più piccolo e si procede alla saldatura nel modo che è stato sopra descritto. Se il tubo da unire è molto piccolo conviene allargarlo soffiando alla sua estremità una bolla piccola e spessa; dopo averla tagliata si svasa l'apertura sino ad avere un'apertura del diametro del tubo da unire.

È necessario controllare se la saldatura è continua in tutti i punti, poiché particolarmente quando si tratta di tubi di grosso diametro è possibile che in qualche punto i bordi non siano uniti. Si constata la presenza di questi fori soffiando attraverso i tubi. Per otturarli si riscalda lentamente la saldatura sino a che i bordi sono rammolliti, poi si avvicinano quelli da riunire con una punta metallica calda obbligandoli a saldarsi, oppure si chiudono per fusione di una perlina o di pezzo di filo di vetro della stessa qualità. Si finisce con una buona ricottura lasciando poi raffreddare lentamente.

Ei talora necessario saldare un tubo perpendicolare ad un altro allo scopo di ottenere, come si dice, un tubo a T. In questo caso uno dei tubi è riscaldato regolarmente nella parte ove si deve produrre la saldatura e quando la temperatura è prossima al punto di rammollimento si arresta il movimento di rotazione, si dirige il dardo della fiamma in un punto solo e soffiando attraverso il tubo si determina la formazione di una bolla sottile, che si rompe soffiando più forte. Senza lasciar raffreddare, si toglie rapidamente con il coltello le parti esterne della bolla in modo da lasciare soltanto una specie di manicotto, che deve avere un diametro alquanto più piccolo del tubo da unire. Si salda poi l'altro tubo a questo manicotto procedendo come è stato detto più sopra.

Riparazione di un tubo fessurato - Può succedere che per effetto di un riscaldamento irregolare si produca in un tubo di vetro una piccola fessura, la quale se non viene arrestata può avanzare nella sua direzione e causare la rottura del tubo. Se la screpolatura è piuttosto lunga la riparazione presenta gravi difficoltà per un principiante ed è meglio sostituire totalmente il tubo deteriorato; se invece è piccola si procede alla sua riparazione per saldatura delle due parti staccate.

Quando la fessura ha direzione longitudinale, si riscalda molto gradatamente il tubo prima ad una certa distanza dalla fessura, poi avvicinando la parte fessu-

rata alla fiamma; se non si procede con cautela la screpolatura si estende. Si riscalda poi più forte ed allora il vetro rammollito si riunisce e la fessura scompare.

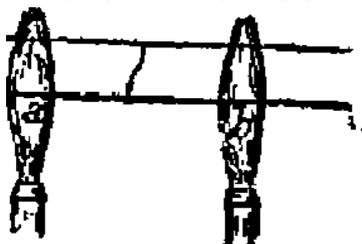


Fig. 24.

Riparazione di un tubo fessurato.

Se la fessura ha invece direzione trasversale si riscalda il tubo di vetro prima nella parte *a*, poi nella parte *b* e successivamente facendo sempre ruotare il tubo si porta la fiamma sulla fessura; eventualmente si soffia nell'interno per impedire una contrazione del vetro e quindi una riduzione nel diametro del tubo. Si può anche circondare la parte screpolata del vetro con un cartone di amianto tenuto ben aderente e riscaldare questo gradatamente; non appena il vetro comincia a rammollire si toglie rapidamente il cartone e si riscalda direttamente al rosso, soffiando nell'interno per regolarizzare l'avvenuta saldatura.

Piccole fessure possono venir chiuse con dei mastici, la cui natura varia a seconda che la parte riparata non va successivamente riscaldata oppure nell'uso è sottoposta all'azione del calore, di vapori acidi, di cloro ecc. Nel primo caso si impiega la comune ceralacca oppure una miscela omogeneizzata per fusione di 10 p. di colofonia e 2-4 p. di cera di api. Serve pure una soluzione molto densa di gelatina animale bicromatata. Mastici resistenti a temperature abbastanza elevate si preparano impastando caolino, creta, ossido di zinco, argilla cotta, amianto in polvere con del silicato sodico. Vengono adoperate anche delle leghe metalliche a basso punto di fusione che aderiscono bene al vetro, come quelle formate che si applicano allo stato fuso sul vetro preventivamente riscaldato.

1. Rame	40 p
mercurio	60
2. Piombo	25 p
bismuto	40
cadmio	10
stagno	10
mercurio	15

L'aderenza di queste leghe è però migliore sopra le superfici metalliche e quando è possibile si procederà all'argentatura della parte da riparare; effettuando una deposizione di rame potrà essere adoperata anche la comune saldatura tenera.

Mastici resistenti ai vapori acidi ed al cloro sono preparati per fusione di asfalto e di ozocerite oppure mediante soluzioni dense di caucciù naturale od artificiale.

Saldatura di un filo di platino nel vetro - Quando si deve saldare un filo di platino in un tubo di vetro, si fora questo nel punto ove il filo deve trovarsi, si introduce nell'apertura il pezzo di metallo centrandolo bene e poi si riscalda tutto attorno per provocare la fusione del vetro e la conseguente chiusura del foro. Se l'apertura risulta troppo grande rispetto al diametro del filo, si depone attorno a questo una gocciolina del medesimo vetro portato allo stato di fusione oppure di vetro piombifero, il quale fonde con maggior facilità ed aderisce bene tanto al vetro comune che al platino. Si introduce poi il filo nell'apertura in modo che essa venga turata dalla gocciolina; riscaldando avviene la saldatura che si regolarizza soffiando nell'interno del tubo. Quando si impiega il vetro piombifero tanto la fusione che la saldatura della gocciolina debbono effettuarsi a fiamma ossidante.

Poiché in generale i fili di platino che si debbono far penetrare nei tubi sono corti, conviene fissarli sopra un supporto idoneo per poterli maneggiare con facilità.

Incisione del vetro - In molti casi, ad es. nella costruzione di tubi e di vasi graduati o tarati, necessita segnare sul vetro dei tratti permanenti; si può procedere in vario modo.

Il più semplice utilizza una scheggia di diamante od un cristallino di carburo di silicio a spigoli vivi fissato sopra un manico di legno; tenendo questo fra le dita e mantenendo il diamante nella direzione voluta, con un po' di pratica si riesce a scrivere con la medesima facilità con la quale si adopera una matita. L'incisione è però lieve; se si tenta di renderla più profonda aumentando la pressione si corre il rischio di rendere l'oggetto fragile in quel punto.

Tratti più distinti si ottengono con l'acido fluoridrico, il quale, come è noto, intacca il vetro trasformando i silicati che lo costituiscono in fluoruri ed in fluosilicati; il fluoruro di silicio è gassoso mentre gli altri fluoruri ed i fluosilicati sono solubili nell'acqua e se insolubili si sciolgono nell'acido fluoridrico. È ovvio che le parti del vetro che non debbono essere corrose vanno protette da apposite riserve. Queste possono essere formate da cera vergine, paraffina, ozocerite, ecc. applicate allo stato fuso o di soluzione in acqua regia; le pellicole che esse formano sono però poco elastiche e si screpolano nell'incisione con la punta metallica che deve mettere a nudo il vetro nei tratti da corrodere. Si impiega talora una buona vernice coppale e più sovente una vernice a rapido essiccamento ottenuta sciogliendo bitume e cera di api in acqua regia. La vernice viene applicata con il pennello in strato sottile ed uniforme e quando è essiccata si incide con una punta metallica cercando di avere dei tratti nitidi, ciò che richiede un po' di pratica. Si controlla l'incisione guardando per trasparenza.

L'acido fluoridrico si ritira dal commercio allo stato di soluzione concentrata racchiusa in bottigliette di ebonite o di cera indurita. Applicandolo tal quale o diluito con acqua con un pennello di crine od un batuffolo di bambagia (si eviti di toccarlo con le mani, poiché le bruciature sono assai dolorose) e lasciandolo agire per alcuni minuti si ottiene una incisione trasparente. La profondità della inci-

sione dipende dalla concentrazione dell'acido e dal tempo durante il quale questo è lasciato a contatto del vetro. Se l'acido fluoridrico è fatto agire allo stato gassoso, ad es. riscaldando la soluzione commerciale in una bacinella di piombo, il tratto appare translucido e come smerigliato.

Semplici tratti o segni opachi si possono ottenere, senza alcuna applicazione di riserve, scrivendo direttamente sul vetro con una penna d'oca (le penne metalliche sono rapidamente corrose) intrisa in una soluzione di fluoridрати alcalini, che può essere preparata ad es. con:

Acido fluoridrico 50 %	45 gr
carbonato sodico anidro	40 “
acqua	10 “
fluoruro di ammonio	60 “
acido solforico 66° Bé.	15 “
acqua	25”

Queste soluzioni si trasformano di solito in poltiglia mescolandole, in una capsula di piombo, con del solfato di bario in polvere finissima; la poltiglia permette di controllare i segni man mano che si scrivono.

Quando la corrosione del vetro è terminata si lava con acqua, poi se esiste la pellicola di riserva, la si allontana per raschiatura o per strofinamento con uno straccio imbevuto di acqua ragia o di benzina.

Volendo rendere ben visibili i tratti incisi si distribuisce sulla superficie una sospensione di nero fumo in olio di lino cotto oppure una vernice grassa pigmentata od anche un po' di inchiostro da stampa; dopo essiccamento si allontana con un raschietto la vernice non penetrata nelle incisioni.

Quando si vogliono semplicemente segnare dei tratti non permanenti si adoperano alcune matite grasse colorate, che si possono preparare in laboratorio fondendo in una capsula di porcellana:

ceresina	35 gr
sego	50 “
cera di api	15 “

incorporando nella massa fusa da 10 a 25 gr. di un pigmento colorato in polvere impalpabile: rosso inglese, cinabro artificiale, giallo cromo, oltremare, nerofumo, ecc.

e successivamente colando in tubetti di vetro, da cui si tolgono dopo raffreddamento. Gli scritti ottenuti con queste matite non resistono al calore ma sopportano abbastanza bene l'azione dell'acqua e delle soluzioni acide o saline.

Argentatura del vetro - La deposizione di una pellicola di argento metallico speculare sopra gli oggetti di vetro richiede che la loro superficie sia pulita con molta cura, allontanando il pulviscolo, le sostanze di natura grassa e le altre sostanze estranee che possono aderirvi. Dopo un primo lavaggio in acqua calda, si sgrassa mediante una soluzione di soda caustica e si torna a lavare a lungo con acqua; se occorre si fa agire ancora dell'acido nitrico concentrato in una soluzione

di acido cromatico, risciacquando poi a fondo in acqua. L'oggetto così preparato deve essere subito messo a contatto della soluzione argentea evitando di toccarlo con le mani. La formazione di una pellicola di argento resistente alle azioni meccaniche è facilitata immergendo l'oggetto di vetro pulito per 1-2 minuti in una soluzione a 0,1-0,2 % di cloruro stannoso cristallizzato, soluzione che deve essere preparata di recente e limpida (priva di sali basici insolubili).

Si hanno diversi procedimenti di argentatura; descriviamo i seguenti che forniscono, se applicati secondo le norme qui appresso segnate, dei buoni risultati.

1. Si preparano le due soluzioni seguenti. La prima è costituita da una soluzione a 1% di nitrato di argento a cui si aggiunge goccia a goccia dell'ammoniaca concentrata sino a che il precipitato che essa genera in un primo tempo passi quasi per intero in soluzione; dopo riposo si filtra. Questa soluzione si conserva per qualche tempo se tenuta in recipiente chiuso al riparo dalla luce. La seconda soluzione è preparata sciogliendo 1 gr. di sale di Seignette (tartrato sodico potassico) in 500 cm³ di acqua bollente ed aggiungendo 1 gr. di nitrato di argento sciolto in un po' di acqua; in seguito si fa bollire dolcemente sino a che il precipitato grigio nero che si è prodotto si sia depositato in grumi ed il liquido sovrastante appaia limpido. A questo punto si filtra. Il liquido si mantiene inalterato per alcuni giorni se tenuto al freddo e all'oscuro. Per l'uso si mescolano volumi eguali delle due soluzioni e la miscela si versa subito sulla superficie da argentare che va tenuta con una pinza evitando di toccarla con le mani. La deposizione dell'argento avviene piuttosto lentamente e richiede anche qualche ora.

2. Si impiegano le due soluzioni seguenti. La prima si prepara sciogliendo 30 gr. di zucchero comune (saccarosio) in un litro. di acqua ed aggiungendo 175 cm³ di alcol di 95° e 4 cm³ di acido nitrico d. 1,2, si lascia in riposo per circa una settimana prima di adoperarla. La seconda soluzione si prepara invece al momento dell'impiego sciogliendo 1 gr. di nitrato di argento in 100 cm³ di acqua, aggiungendo dell'ammoniaca al 22 % in quantità sufficiente per portare in soluzione il precipitato formato dalle prime porzioni; alla soluzione limpida si aggiungono ancora gr. 0,5 di idrossido potassico sciolti in 50 cm³ di acqua e poi tanta ammoniaca diluita sino a che il precipitato bruno non sia totalmente riportato in soluzione. Si filtra il liquido torbido. Per l'uso si prendono 150 cm³ di questa soluzione, si aggiungono 6 cm³ della prima e la miscela si versa immediatamente sulla superficie da argentare. La deposizione dell'argento è rapida.

3. Per piccoli oggetti si presta il procedimento di riduzione del nitrato di argento con formalina. Si prepara una soluzione di 10 gr. di nitrato di argento in 100 cm³ di acqua e vi si aggiunge goccia a goccia tanta ammoniaca sino ad avere un liquido limpido, al quale si aggiungono ancora 2 gr. di nitrato di argento sciolti in 100 cm³ di acqua; si completa poi il volume ad un litro con acqua e dopo riposo si filtra. La soluzione va tenuta in recipienti di vetro pieni, al buio ed in luogo fresco. Per l'uso se ne prendono ad es. 200 cm³ e si mescolano con 100 cm³ di alcol di 95°, 100 cm³ di acqua e 5 cm³ di formalina commerciale (soluzione al 40 % di aldeide formica); la miscela va subito versata nell'oggetto da trattare poiché la

riduzione del nitrato di argento ammoniacale avviene rapidamente.

Quando la deposizione dell'argento da uno di questi tre bagni è terminata si allontana l'eccesso di bagno, si lava a lungo con acqua e si strofina la superficie metallica con un batuffolo di cotone o con una pelle di camoscio per accrescere l'effetto speculare.

Platinatura del vetro - È possibile produrre la deposizione di una pellicola sottile di platino sul vetro applicandovi in strato uniforme, dopo averlo pulito a fondo, una composizione ottenuta tritutando 1 gr. di cloruro di platino in una miscela formata da 3 gr. di essenza di lavanda e altrettanto di alcol metilico; l'essenza di lavanda può essere sostituita da essenza di camomilla od anche da acqua ragia invecchiata. Lo straterello della composizione si fa essiccare a temperatura moderata evitando la formazione di bolle, poi si riscalda direttamente alla fiamma od in un forno a muffola raggiungendo la temperatura del rosso onde determinare la riduzione del composto platinico). La pellicola metallica si lava poi con acqua e si ravviva con bianco di Spagna.

Si può anche adoperare la composizione suggerita da Eilert: si scioglie 1 gr. di cloruro di platino in 3,5 cm³ di alcol assoluto, si aggiungono 10 cm³ di una soluzione alcolica satura di acido borico e poi 25 cm³ di soluzione di trementina veneta in essenza di lavanda.

Mediante la platinatura del vetro si possono confezionare degli elettrodi che sostituiscono quelli costituiti da lamine di platino e quindi assai costosi. La sottile pellicola metallica ottenuta nel modo sopra indicato può venir ispessita per successiva deposizione di platino effettuata per via galvanica.

III. RISCALDAMENTO

Sorgenti di calore - Nelle molteplici operazioni richieste dalla preparazione dei prodotti chimici minerali od organici, dalla loro analisi qualitativa e quantitativa, ecc. è quasi sempre necessario far intervenire razione del calore. A tale scopo si ricorre alla combustione di determinati prodotti costituiti da composti del carbonio oppure si utilizza il calore che si svolge per effetto Joule.

Il riscaldamento con combustibili solidi, ad es. con carbone di legna, che un tempo era il solo praticato, è oggi quasi per intero sostituito dal riscaldamento con combustibili gassosi; anche il riscaldamento con l'alcol è oggi pochissimo usato.

Il combustibile gassoso di più largo impiego è il gas illuminante, miscela costituita prevalentemente da idrocarburi generati nella distillazione secca del carbone fossile, molto sovente associati ai prodotti provenienti dall'azione del vapor acqueo sul carbone coke rovente (gas di acqua); la composizione della miscela è piuttosto variabile dal punto di vista quantitativo e così pure il potere calorifico che dalle 3000 calorie può salire a 5000 calorie ed oltre. Nelle località ove manca il gas illuminante e si dispone di metano naturale questo lo sostituisce con vantaggio. Vengono pure usati come sostituti il gas di aria carburata o gas di benzina, il gas di alcol ed il così detto «liquigas». Il primo è formato da una miscela di aria e di vapori di benzina ottenuta in un apposito carburatore in cui la benzina vaporizzata per riscaldamento si unisce intimamente con dell'aria formando una miscela combustibile di alto valore calorifico, la quale brucia con una bella fiamma blu. Il gas di alcol è ottenuto in modo analogo vaporizzando alcol denaturato; è meno calorifico del precedente. Il « liquigas », che viene venduto in bombole facilmente trasportabili, è formato principalmente da butano liquefatto sotto pressione; portato alla pressione ordinaria vaporizza e brucia allora con fiamma blu molto calda, ma richiede dei becchi appositi capaci di assicurare, rispetto al gas illuminante ordinario, l'introduzione di una maggior quantità di aria, affinché gli idrocarburi diano il maggior rendimento termico.

Si hanno vari modi di utilizzazione del calore sviluppato nella combustione di queste diverse miscele gassose; essi dipendono dalle condizioni nelle quali si deve condurre il trattamento della sostanza manipolata e cioè dalla natura di questa, dalla temperatura alla quale deve essere portata, dalla durata del riscaldamento, ecc. Esamineremo nelle pagine che seguono i differenti modi di applicazione.

Riscaldamento diretto. - Come è noto il gas illuminante brucia con fiamma gialla luminosa, ma poiché questa è poco calda ed a contatto dei corpi freddi deposita su di essi del carbone in polvere finissima (fuliggine), lo si fa bruciare

dopo averlo mescolato con una quantità di aria sufficiente per determinare la combustione completa dei composti del carbonio ed anche delle particelle di carbone provenienti dalla decomposizione termica degli idrocarburi. In tali condizioni si ottiene una fiamma azzurra e quindi non luminosa ma assai calda. La miscela gas illuminante-aria viene-ottenuta in una lampada di forma speciale indicata comunemente con il nome di « becco Bunsen » o semplicemente «Bunsen», la quale è formata da un piede in ghisa attraversato dal banale adduttore del gas piegato ad angolo retto e terminante con una piccola fessura nel centro di un tubo verticale (camino), la cui base porta due fori opposti. La corrente del gas che esce dalla piccola apertura aspira attraverso i fori dell'aria, la quale si mescola con il gas lungo il camino, per cui accendendo la miscela essa



Fig. 25. Becco Bunsen.

brucia con fiamma molto calorifica (temperatura variabile da 1000 a 1500°). I becchi Bunsen adoperati nei laboratori chimici portano quasi sempre un anello mobile biforato (virola) disposto concentrico al tubo verticale ed alla sua base; girando l'anello si possono chiudere più o meno completamente i fori del camino, per cui è possibile diminuire la quantità di aria trascinata dal gas ed anche sopprimerla del tutto, nel qual caso si ottiene la fiamma luminosa di debole potere calorifico. Volendo diminuire l'altezza della fiamma si regola l'afflusso del gas ed anche la penetrazione dell'aria girando opportunamente l'anello mobile, poiché se l'aria si trova in forte eccesso rispetto al gas, la fiamma si trasporta dalla sommità del camino alla piccola fessura del tubo adduttore del gas; in questo caso la combustione del gas avviene incompletamente e si finisce per danneggiare la lampada a causa del calore che modifica la fessura. Se ciò succede si deve interrompere l'accesso del gas, lasciare raffreddare la parte basale della lampada, regolare la penetrazione dell'aria lasciando aperto solo $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{3}$ dei fori e riaccendere il gas alla sommità del camino. Di solito questo è in ottone ed è lungo 9 cm con un diametro di 0,9 cm; ma nelle lampade di tipo basso la sua lunghezza è ridotta a qualche centimetro.

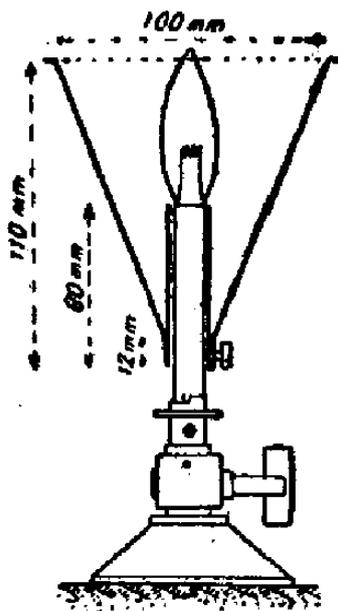


Fig. 26.

Becco Bunsen con caminetto-supporto,

Allo scopo di impedire le oscillazioni della fiamma sotto l'azione delle correnti di aria, causa di rotture dei recipienti di vetro o di porcellana, le lampade Bunmsen sono munite di un caminetto in lamiera di ferro; di solito tali caminetti hanno la forma tronco-conica con la base maggiore rivolta verso il basso, ma è da preferirsi la forma rovesciata che meglio preserva la fiamma dalle correnti di aria e nello stesso tempo, tanto più se può scorrere lungo il camino, può servire anche da supporto dei recipienti (vedi fig. 26).

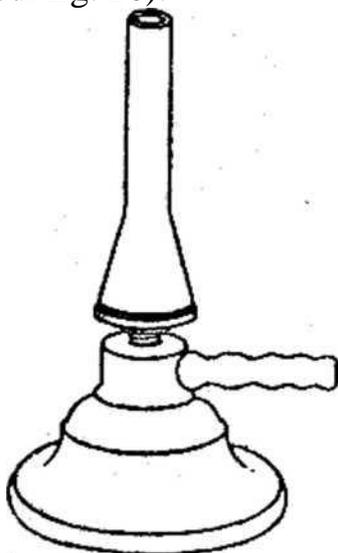


Fig. 27.

Lampada Teclu.

Se il calore ottenuto mediante un solo becco Bunsen è insufficiente si impiega una lampada a tre o più becchi, riuniti, oppure si ricorre ad una lampada Teclu od una lampada Méker, le quali permettono di ottenere delle fiamme più calde. Le

lampade Méker portano al basso un sistema di fori che permettono l'entrata di una maggior quantità di aria, mentre la forma tronco-conica del camino favorisce l'intima miscela dell'aria con il gas combustibile; un reticolo, generalmente in nichel, posto alla sommità del camino impedisce che la fiamma si sposti alla base della lampada quando l'efflusso del gas venisse a diminuire accidentalmente. Con un buon gas illuminante la temperatura della fiamma ottenuta con il becco Méker raggiunge i 1700°.

Temperature superiori sono raggiunte con le lampade a soffieria, nelle quali il gas brucia dopo essersi mescolato con una corrente di aria sospinta da una soffieria;

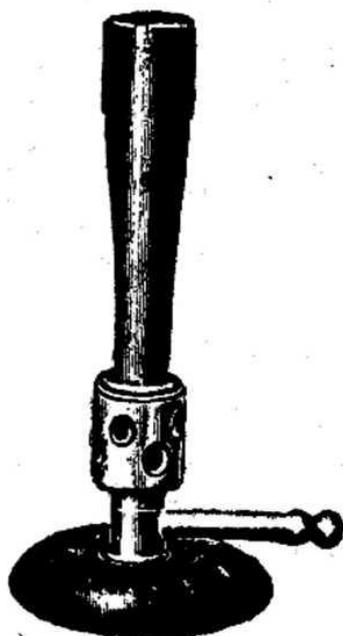


Fig. 28.
Lampada Méker.

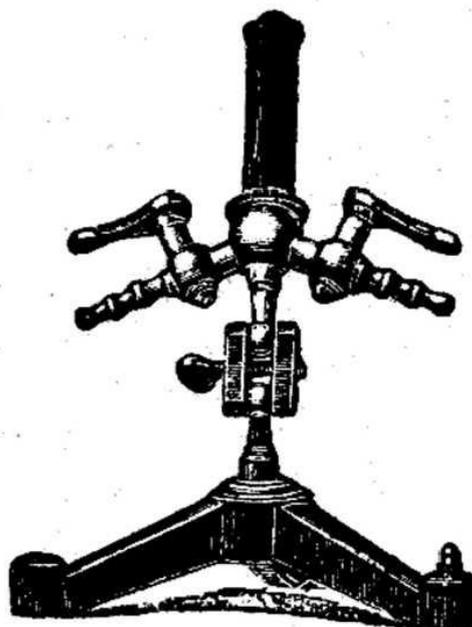


Fig. 29.
Lampada a soffieria.

questa può essere costituita da un soffiutto in cuoio od in metallo mosso a pedale, ma riesce più comodo ricorrere ad una soffieria a caduta di acqua oppure ad un compressore rotativo a motore elettrico. Quest'ultimo è d'ingombro limitato, fornisce una corrente di aria di volume costante regolabile a piacere e può alimentare contemporaneamente diverse lampade.

Quando si vogliono riscaldare uniformemente recipienti di notevole superflue, ad es. bagni maria, bagni di sabbia, ecc. conviene far uso di lampade a corona di fiammelle oppure dei becchi che permettono di ottenere una fiamma allargata o circolare.

I palloni, i bicchieri, le capsule, ecc. che si debbono riscaldare vengono collocati sopra una reticella metallica sostenuta da un treppiede o da un anello fissato ad un apposito sostegno; la reticella distribuisce meglio il calore su tutto il fondo del recipiente e ne evita la rottura per dilatazione irregolare. Le reticelle di ferro hanno breve durata e sono preferibili quelle di ottone o di acciaio inossidabile con

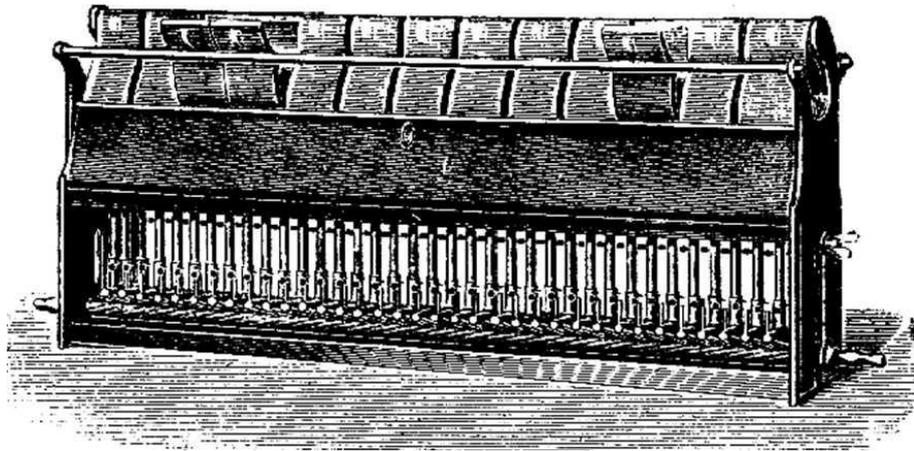


Fig. 30.

Forno per combustioni.

maglie quadrate di 1x1 mm.; sono buone anche le reticelle di ferro ricoperto di amianto, il quale è stato applicato sotto forma di impasto o meglio per pressatura di cartone di amianto.

Il riscaldamento diretto dei tubi di vetro, di porcellana, di ferro, adoperati nelle analisi organiche o nella preparazione di alcuni prodotti chimici, si raggiunge nei così detti « forni per combustioni » portanti un gran numero di becchi Bunsen disposti in una serie longitudinale; il tubo è sostenuto da una doccia di ferro lambita dalle fiamme ed allo scopo di concentrare su di esso il calore lo si ricopre di mattonelle in terra refrattaria od in materiale dolomitico, facilmente spostabili.

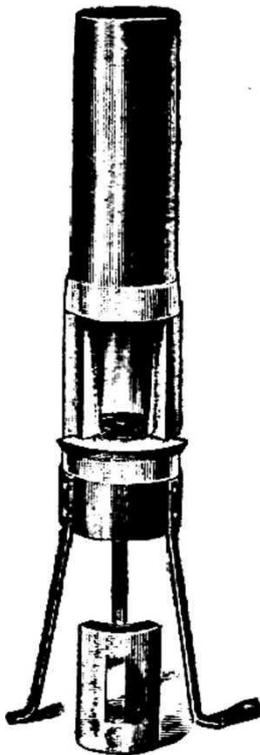


Fig. 31.

Fornelletto di GrifTin.

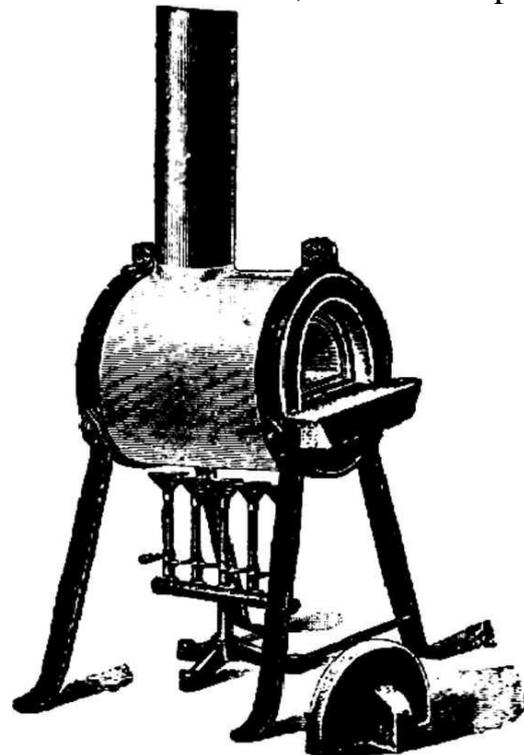


Fig. 32.

Forno a muffola.

Il calore fornito dalla fiamma di un becco Bunsen o Méker non è sempre

sufficiente per portare a temperatura molto elevata il contenuto dei piccoli crogioli di argilla, di porcellana, o di altro materiale refrattario; se ne aumenta l'efficacia collocando il crogiolo nell'interno di un fornello a camino in terra refrattaria. Si hanno vari tipi di questi piccoli forni, alcuni dei quali sono muniti di dispositivi atti a facilitare l'eventuale ossidazione del prodotto da riscaldare per contatto con l'aria riscaldata. La fig. 31 rappresenta il fornello di Griffin adoperato per calcinazioni, fusioni e disaggregazioni. Per gli stessi crogioli si impiegano anche i «forni a muffola» riscaldati con carbone oppure con uno o più becchi Bunsen a fiamma allargata; le muffole, in terra refrattaria, hanno forma semicilindrica e fondo piano, sono chiuse da una parte mentre l'estremità opposta viene turata da un coperchio mobile. I crogioli sono riscaldati sia dal piano direttamente colpito dalla fiamma delle lampade che dal calore irradiato dalle pareti e dalla volta della muffola.

Riscaldamento a bagno. - Nei casi in cui sia necessario riscaldare con grande uniformità evitando il contatto diretto della fiamma si impiegano i così detti «bagni», fra cui i più in uso sono i bagni maria, i bagni di sabbia ed i bagni di olio.

I bagni maria sono ben noti; possono funzionare a seconda dei casi come bagni di acqua quando il recipiente da riscaldare è tenuto immerso nell'acqua, come bagni di vapore quando invece è collocato, servendosi degli anelli, in modo che il suo fondo sia riscaldato esclusivamente dal vapor d'acqua proveniente dall'acqua bollente. Sono da preferirsi i bagni maria con alimentazione costante dell'acqua, che evita accidenti quando il riscaldamento deve essere prolungato per molto tempo. Nella manipolazione di liquidi facilmente infiammabili è bene che i bagni maria abbiano il treppiede di sostegno circondato da una reticella di ottone molto fitta, la quale funziona sul principio della lampada di sicurezza di Davy; al loro posto si adoperano anche dei bagni a vapore prodotto in una caldaia tenuta distante e condotto al bagno mediante una conduttura termoisolata.



Fig. 33.

Bagno maria con alimentazione costante ed imbuto protettore di Meyer.

Con i bagni maria ad acqua non si raggiunge mai la temperatura di 100° anche a causa del calore assorbito dal recipiente che contiene il prodotto da riscaldare. Volendo raggiungere temperature superiori si sostituisce l'acqua con delle soluzioni saline, le quali però attaccano poco a poco i bagni maria in rame e non debbono essere adoperate che in recipienti smaltati od in acciaio inossidabile. La tabella che segue indica i punti di ebollizione delle soluzioni di alcune sostanze d'impiego più frequente per tale scopo, ottenute sciogliendone in 100 cm³ di acqua le diverse quantità segnate espresse in gr. :

SOSTANZE	101°	102°	103°	104°	105°	110°	115°	120°	125°	150°
Cloruro di sodio	6,6	12,4	17,2	21,5	25,5					
Cloruro di calcio	6,0	11,5	16,5	21,0	25,0	41,5	55,5	69,0	84,5	178
Clor. di magnesio	11,0	22,0	33,0	44,0	55,0	110,0	170,0	241,0	334,5	
Nitrato di potassio	15,2	31,0	47,5	64,5	82,0	188,5	338,5			
Nitrato di sodio	9,0	18,5	28,0	38,0	48,0	99,5	156,0			
Soda caustica	4,3	8,0	11,3	14,3	17,0	30,0	41,0	51,0	60,1	120,4

I bagni di sabbia sono costituiti da semplici ciotole di ferro più o meno profonde contenenti della sabbia preventivamente lavata e calcinata, nella quale si immergono i recipienti contenenti la sostanza da riscaldare. Questa viene portata alla temperatura voluta mediante una o più lampade Bunsen poste sotto la ciotola e l'altezza della sabbia che circonda il recipiente viene regolata a seconda della preparazione; in qualche caso è sufficiente che la sabbia si elevi a qualche cm dal fondo del recipiente, in altri che giunga sin quasi all'orlo di questo.

Nei bagni di olio si impiegano di rado oli grassi (olio di ricino) bensì oli minerali (oli lubrificanti, olio di paraffina) scelti fra quelli che hanno un punto di ebollizione elevato, anche sopra i 320°, non subiscono alcuna piroschissione per azione del riscaldamento anche prolungato, sono privi di composti ossidabili e quindi non generano anche con il tempo dei depositi resinosi o dei composti di natura acida suscettibili di intaccare i recipienti. In generale gli oli minerali pesanti si prestano per temperature non superiori a 250-300°; per temperature sino a 380-400° conviene adoperare bagni di paraffina fusa.

Trovano impiego anche dei bagni di sali fusi, ad es. di nitrato di sodio o di potassio o meglio di metalli (piombo, p. di f. 334°) o di leghe facilmente fusibili, costituite quasi sempre da piombo, stagno, antimonio e bismuto, dalle cui proporzioni dipende il punto di fusione, come è indicato nella tabella che segue:

Piombo	Stagno	Cadmio	Bismuto	Punto di fusione
26	12	10	50	63°
35	9	7	52	76°
25	25	—	50	95°
30	20	—	25	100°
32	30	—	8	165°

Si deve tener presente che tutte le leghe a base di piombo o di zinco riscaldate a lungo lasciano sfuggire dei fumi di piombo o di zinco per cui la loro composizione e quindi anche il punto di fusione subisce delle variazioni; inoltre l'ambiente viene inquinato se il bagno metallico non è collocato sotto una cappa. Onde evitare che il metallo aderisca al recipiente riscaldato è opportuno che questo sia preventivamente intonacato di nerofumo o di grafite.

Riscaldamento elettrico. - Il riscaldamento elettrico non è solo più comodo e pulito di quello ottenuto con i combustibili, ma offre il grande vantaggio di potersi regolare con maggior facilità e di distribuire meglio il calore. Nei laboratori chimici i forni elettrici ad arco e quelli ad induzione non ricevono che applicazioni molto limitate a differenza di quelli che sfruttano l'effetto Joule, i quali contengono delle speciali resistenze che si riscaldano quando sono attraversate da una corrente elettrica opportuna e cedono il calore direttamente od indirettamente al corpo da riscaldare. Grande importanza ha la natura della sostanza che costituisce la resistenza elettrica; essa deve essere refrattaria, inalterabile alle alte temperature e di resistività elevata. Le sostanze adoperate oggi non soddisfano totalmente a questi requisiti. Vengono usate resistenze in carbonio grafite, in carburo di silicio e più comunemente in metalli o leghe metalliche confezionate in fili o lamine di vario spessore, le quali sono avvolte a spirale sopra un supporto isolante e refrattario. La lega nichel-cromo, di cui il tipo più corrente contiene 80 % di nichel, si presta ad ottenere temperature sino a 1200° e può essere sfruttata a lungo se tenuta al riparo dall'aria (l'aggiunta di ferro abbassa il limite di utilizzazione della lega a 1000° se essa è protetta contro l'ossidazione, a 800° se la lega è tenuta in presenza di aria), ma con il tempo la resistività diminuisce per una modificazione della grana ed il filo diventa fragile. Inoltre il nichel-cromo rovente reagisce con i costituenti silicei del supporto refrattario, il quale deve essere perciò di natura magnesiaca. Il platino e l'iridio, che permettono di giungere a temperature rispettivamente di 1600° e 2000° sono assai costosi; anche il platino non deve essere avvolto sopra materiali refrattari silicei. Il tungsteno ed il molibdeno vanno protetti con molta cura dal contatto dell'aria a causa della loro facile ossidabilità quando sono roventi. Buoni risultati forniscono le leghe platino-oro.

Per riscaldare matracci, bicchieri, capsule si usano nei laboratori dei fornelli a piastra refrattaria radiante simili a quelli adoperati negli usi domestici; per i crogioli si costruiscono dei forni elettrici cilindrici od a muffola, nei quali le resistenze sono collocate sotto la camera di riscaldamento od attorno ad essa. Allo scopo di evitare le perdite di calore il forno è rivestito di materiale coibente

(diatomite, magnesia, sabbia silicea) ed all'esterno di lamiera lucidata di alluminio o di acciaio inossidabile.

Rimandando il Lettore ai trattati speciali per quanto si riferisce a questi apparecchi ¹, descriviamo a titolo di esempio il modo di costruire un piccolo forno a muffola per gli usi di laboratorio. Si prende una muffola di buona qualità avente presso a poco le dimensioni seguenti: 80 mm. di larghezza, 140-150 mm. di lunghezza e 60-65 mm. di altezza e si avvolgono tutto attorno 22 m. di filo di nichelcromo del diametro di 1,4 mm. avendo cura di fissare bene la prima spira mediante filo di ferro e di avvicinare le spire alle due estremità della muffola onde diminuire, con un aumento nell'intensità calorifica, le perdite di calore assai più forti in questi punti. Per isolare le spire e nel tempo stesso per preservarle dalla ossidazione si ricoprono omogeneamente mediante uno strato dello spessore di 5-6 mm, di un impasto ottenuto con:

caolino	10 p.
farina fossile	30
acqua	q. b.

Si lascia essiccare lentamente lo strato isolante, poi lo si cuoce immettendo nel filo stesso la corrente elettrica per qualche tempo; le crepe eventuali si chiudono con altra pasta. Si avvolge il tutto con un cartone di amianto di buona qualità e poi si ricopre con una lastra di ferro, preferibilmente nichelato, che si ferma opportunamente sopra un adatto sostegno di ghisa. Le estremità dei fili di nichelcromo, le quali debbono trovarsi dalla parte opposta della bocca della muffola, si uniscono con i conduttori di rame della linea elettrica mediante due piccoli morsetti; per meglio isolarle vi si infilano delle perline di vetro o di porcellana. Per chiudere la bocca della muffola si inchioda una lamiera di ferro nichelato a quella che circonda lateralmente la muffola interponendo un cartone di amianto di buon spessore; si taglia nella lamiera un foro corrispondente all'apertura della muffola, foro che verrà poi chiuso da un foglio di mica o di cartone di amianto sostenuto da un apposito telaio metallico. Il forno funziona con 30 a. sotto 110 v. e permette di ottenere temperature di 850-900°. Si può aprire sul fondo della muffola, mediante un trapano, un piccolo foro attraverso il quale possono uscire i prodotti gassosi sviluppati dalla sostanza riscaldata.

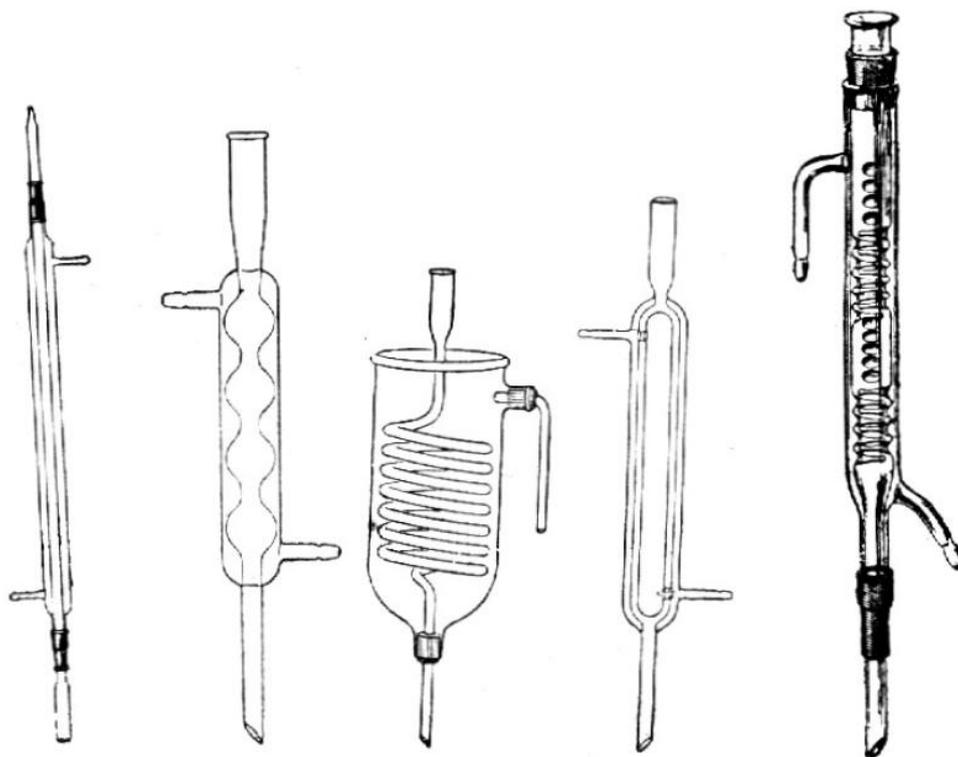
Riscaldamento con vapore diretto. - Questo procedimento è applicabile soltanto per il riscaldamento di un grande volume di un liquido e quando questo non viene modificato dall'acqua di condensazione. Se non si dispone di una caldaia a vapore, di cui si trovano in commercio dei modelli di piccola capacità destinati appunto ai laboratori chimici, si produce il vapore facendo bollire dell'acqua in un grande pallone di vetro od in un recipiente cilindrico di lamiera di ferro di volume adatto che viene chiuso con un tappo biforato: in uno dei fori

¹ Si veda il libro: Ing. G. CHIERCHIÀ, *Gli apparecchi elettrici di riscaldamento* - G. Lavagnolo, Editore - Torino.

passa un tubo di vetro diritto che giungendo sino al fondo funziona da tubo di sicurezza, nell'altro un tubo piegato a gomito destinato all'uscita del vapore. Questo si conduce a gorgogliare nel liquido da riscaldare mediante un tubo di vetro che vi pesca sino al fondo. Poiché il vapore introdotto si condensa sino a che il liquido non ha raggiunto la stessa temperatura del vapore acqueo, conviene se è possibile riscaldare il liquido per non accrescerne troppo il volume.

Il vapore riscaldante può essere prodotto anche in apposito apparecchio costituito da un serpentino di ferro stagnato disposto orizzontalmente e riscaldato da una serie di fiammelle a gas o da resistenze elettriche ed in cui si invia un filo continuo di acqua. Con una buona regolazione della corrente di acqua si ottiene un getto continuo di vapore, il quale può venir successivamente surriscaldato se occorre.

Riscaldamento in apparecchio a ricadere. - Quando il riscaldamento di alcune sostanze reagenti deve essere effettuato per molto tempo ad una temperatura assai prossima al punto di ebollizione di una di esse, è necessario condensare le porzioni volatilizzate e farle ricadere nel recipiente. A tale scopo si unisce questo ad un refrigerante tenuto verticalmente oppure disposto in senso inclinato dal basso all'alto, facendone passare l'estremità inferiore attraverso un tappo di sughero o di gomma innestato nel collo del recipiente (di solito un pallone) in modo da assicurare una chiusura perfetta. Tanto il recipiente, che può essere riscaldato direttamente o a bagno, quanto il refrigerante vanno fissati ad un sostegno in modo da assicurare la stabilità dell'insieme contro le scosse eventuali. Il dispositivo costituisce un apparecchio a ricadere od a riflusso e può assumere l'aspetto della fig. 34. Se è necessario controllare la temperatura il pallone viene chiuso da un tappo a due fori: in uno passa il refrigerante, nell'altro il termometro, il cui bulbo, a seconda dei casi, potrà penetrare soltanto nella parte superiore del recipiente e quindi venir a contatto dei soli vapori, oppure giungere sino alla massa dei prodotti reagenti. Se poi si rende indispensabile agitare con una certa frequenza il contenuto del pallone si dispone nel foro del tappo un tubo di vetro corto che si unisce al refrigerante con l'aiuto di un pezzo di tubo di gomma lungo circa 10 cm; in questo caso l'apparecchio non costituisce più un tutto rigido e si può scuotere il pallone senza inconvenienti. Necessitando un'agitazione continua si fa invece passare attraverso il tappo, parallelamente alla estremità del refrigerante, un agitatore meccanico munito di dispositivo che assicuri una tenuta sufficiente, oppure si fa scendere l'asse dell'agitatore nell'interno del refrigerante stesso, il quale, come è facile a comprendere, sarà disposto verticalmente.



Diversi modelli di refrigeranti

Da sinistra a destra: refrigerante di Liebig, refrigerante a bolle, refrigerante a serpentino, refrigerante a doppia circolazione, refrigerante di Vigreux.

Il dispositivo di refrigerazione deve essere scelto in rapporto al punto di ebollizione della sostanza volatile. Se esso oltrepassa $150-160^{\circ}$ è sufficiente il «refrigerante ad aria». costituito semplicemente da un tubo di vetro lungo da 50 a 80 cm (la lunghezza deve essere tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura di ebollizione), alquanto largo ed a pareti sottili affinché risulti facilitata la dispersione del calore nell'aria circostante. Per sostanze a punto di ebollizione inferiore si rende necessario che i vapori incontrino una parete tenuta costantemente fredda ed in tal caso si impiegano i refrigeranti a circolazione di acqua. Il più semplice di essi è quello detto di Liebig, formato da una canna di vetro di lunghezza conveniente circondata per un buon tratto da un manicotto in vetro od in zinco; nell'intercapedine si fa circolare l'acqua, la quale vi penetra dall'alto per uscire dal basso. L'efficacia refrigerante può venir accresciuta estendendo la superficie raffreddata senza accrescerne l'altezza, il che sarebbe assai scomodo; si adoperano perciò i refrigeranti a serpentino e quelli a bolle od ancora i refrigeranti tipo Davies e Léger a doppia circolazione di acqua. Il refrigerante Vigreux, di elevata capacità condensante, ha il tubo interno, percorso dai vapori, munito di un gran numero di punte prese nella massa stessa del vetro, disposte alternativamente e vuote; l'acqua fredda vi penetra per cui esse costituiscono degli ostacoli raffreddati contro i quali urta il vapore che sale. La superficie di raffreddamento è così fortemente accresciuta tanto che un refrigerante Vigreux lungo appena 30 cm condensa completamente i vapori sviluppati da 500 cm^3 di etere in piena ebollizione.

D'impiego comodo per le sue dimensioni ridotte è il refrigerante sferico di Soxhlet formato da due sfere con centriche in vetro od in ottone stagnato, di cui quella interna è raffreddata dall'acqua, mentre i vapori circolano nello spazio che circonda i due corpi sferici. L'effetto refrigerante lascia alquanto a desiderare specie quando si tratta di vapori di solvente a basso punto di ebollizione (solfuro di carbonio, etere di petrolio, etere solforico), poiché una parte dei vapori sfugge alla condensazione e precisamente quella che sale lambendo la parete esterna della sfera maggiore raffreddata semplicemente dall'aria ambiente.

Come fu detto si unisce il tubo del refrigerante al pallone mediante un tappo di sughero o di gomma, ma se questi materiali sono intaccati dai vapori si sostituiscono con un giunto fatto da amianto impastato con una soluzione di silicato sodico o meglio si impiegano dei refrigeranti con tubo di raccordo a smerigliatura normale, i quali si adattano direttamente al collo dei palloni anche esso smerigliato. La fig. 36 rappresenta un pallone unito mediante un accordo smerigliato ad un refrigerante a ricadere a bolle; il pallone è munito di un imbuto a rubinetto assai comodo quando è necessario introdurre poco a poco nel pallone un determinato reagente.

In qualche preparazione chimica interessa condensare solo i vapori di una data sostanza lasciando che quelli provenienti da prodotti di maggior volatilità sfuggano dal recipiente; si raggiunge questo risultato facendo circolare nel refrigerante dell'acqua riscaldata ad una temperatura corrispondente al punto di ebollizione del componente più volatile.

Riscaldamento sotto pressione. - Molte preparazioni chimiche richiedono che le sostanze reagenti siano portate ad una temperatura superiore al loro punto di ebollizione ed a quello dei prodotti intermedi o finali che prendono origine; si deve quindi effettuare il riscaldamento in recipiente chiuso e per conseguenza sotto pressione. Vengono adoperati vari dispositivi.

Se si tratta di deboli pressioni può servire un semplice flacone di vetro a pareti alquanto spesse che, dopo aver ricevuto le sostanze reagenti, si chiude con un buon tappo di sughero o di gomma, qualora non sia munito di tappo smerigliato. Le bottiglie di birra, di gasosa si prestano bene come recipienti. Il tappo va assicurato con una cordicella o con una legatura di filo di ferro, dopo di cui si pone il flacone in un bagno maria o di olio che si riscalda elevando progressivamente la temperatura. Per evitare eventuali proiezioni di particelle di vetro per uno scoppio improvviso del recipiente lo si avvolge in una salvietta. Se il flacone è chiuso con un tappo di sughero o di gomma è possibile innestarvi un manometro per il controllo della pressione oppure una valvola di sicurezza caricata ad una pressione alquanto inferiore a quella che il recipiente può sopportare. Si trovano in commercio delle bocce di vetro forte a chiusura metallica sotto pressione come quelle di Lintner, di Allin, adoperate per le prove di saccarificazione.

Se è sufficiente una pressione di qualche decimo di atmosfera si possono anche riscaldare i prodotti reagenti in un pallone che si chiude con un buon tappo

attraversato da un tubo di vetro piegato due volte ad angolo retto con bracci disuguali; quello più lungo penetra in un cilindro con piede contenente del mercurio. L'altezza di questo si regola a seconda della pressione che si desidera raggiungere.

Per preparazioni chimiche su piccola scala o per saggi analitici il riscaldamento sotto pressione si compie in tubi chiusi. A tale scopo si prende un tubo di vetro duro lungo 40-50 cm circa del diametro di 18-20 mm., a pareti dello spessore minimo di 2 mm., chiuso ad una estremità e dopo avervi introdotto le sostanze che debbono entrare in reazione avendo l'avvertenza di non sporcare l'estremità libera (per le sostanze solide in polvere fina si adopera una doccia di carta, per quelle liquide un imbuto), lo si chiude alla fiamma tirandolo in piccola punta ben centrata e di spessore uniforme. (Si veda a questo proposito al cap. II, pag. 22, Chiusura dei tubi). Il tubo viene poi avvolto in carta di amianto e introdotto in un astuccio di ferro o di rame in modo che la parte affilata sia verso l'apertura; successivamente lo si colloca in un forno metallico a pareti robuste, riscaldato a bagno d'aria, di olio o di lega metallica (forni di Gattermann, di Meyer, di Oddo, ecc.) che si porta alla temperatura voluta mediante fiammelle di gas. Dopo aver chiuso il forno si inizia il riscaldamento controllando la temperatura mediante un termometro collocato opportunamente. Non di rado avvengono delle esplosioni a causa delle pressioni elevate che si producono nell'interno dei tubi e per questo motivo il forno deve essere collocato in una camera isolata.

Quando il riscaldamento è terminato si aspetta che la stufa ed il tubo siano totalmente raffreddati e si procede all'apertura del tubo chiuso; è questa un'operazione che può riuscire pericolosa e richiede quindi una grande prudenza. L'operatore deve proteggere gli occhi ed anche il viso e le mani contro le possibilità di infiammazione e di scoppio dei gas esistenti nel tubo; le mani saranno perciò munite di guanti di cuoio, mentre la faccia sarà protetta da una maschera oppure da una fitta rete metallica. Si può anche interporre fra la faccia e le mani un telaio di vetro robusto.

Se nel condotto capillare della punta del tubo esiste del liquido si riscalda dolcemente la punta alla fiamma luminosa di un becco Bunsen sino a che il liquido si è vaporizzato; ciò fatto si circonda il tubo con una salvietta in modo che solo la punta sia libera e si riscalda questa alla lampada Bunsen od alla soffiaria. Il vetro rammollisce e le sostanze gaseose compresse esistenti nell'interno sfondano ad un certo momento il tubo capillare ed escono con un sibilo. È in questo momento che possono prodursi l'accensione e lo scoppio dei prodotti gassosi. Quando la fiamma del becco Bunsen non è più soffiata dai gas uscenti oppure non si osserva alcun soffiamento a causa della non esistenza di una superpressione interna, si procede all'apertura del tubo facendone saltare la parte superiore. A tale scopo si fa una profonda incisione nel punto voluto mediante una lima triangolare, poi applicando un carbone di Berzelius acceso oppure una punta metallica arroventata od ancora la punta di una piccola fiamma a gas un po' avanti al

tratto inciso e nella sua direzione si provoca la fessurazione del tubo, la cui parte superiore si stacca. Se occorre si facilita la rottura lasciando cadere una goccia di acqua fredda sulla parte riscaldata. Si fa poi uscire il prodotto della reazione raccogliendolo in modo conveniente.

Quando le quantità delle sostanze reagenti sono notevoli il riscaldamento sotto pressione si compie nelle autoclavi, di cui si hanno modelli di diversa grandezza e per pressioni variabili. Essi comprendono una caldaia cilindrica a fondo emisferico in rame, in ghisa, in ferro piombato o smaltato, in acciaio al cromo-nichel, ecc. che si può chiudere con un coperchio portante un manometro metallico a tubo elastico in bronzo (in acciaio nel caso che fra le sostanze reagenti o quelle che si generano nella reazione vi sia ammoniaca), una valvola di sicurezza graduabile, un rubinetto, un pozzetto per il termometro (prima di collocare questo vi si pone un po' di olio) ed eventualmente un agitatore, il cui premistoppa deve essere mantenuto freddo mediante circolazione di acqua. Le caldaie ricavate per tornitura di un blocco omogeneo di metallo sono da preferirsi per la maggior resistenza meccanica a quelle costruite in lamiera anche se saldata a forte. L'agitatore è indispensabile quando si fanno reagire delle sostanze solide con dei liquidi o quando le sostanze reagenti tendono a separarsi per il loro peso specifico diverso. Il coperchio deve essere fermato mediante bulloni con l'interposizione di un anello di piombo leggermente oliato, che deposto sopra la scanalatura della flangia della caldaia e pressato assicura la chiusura ermetica. A questo proposito è bene avvertire che i bulloni debbono essere serrati poco a poco uno dopo l'altro, prima a mano, poi con l'aiuto della chiave.

Per evitare l'attacco eventuale delle autoclavi in ghisa si può disporre nell'interno un recipiente mobile in rame, in lamiera smaltata, in porcellana, ecc. che si adatti completamente alla sagoma dell'autoclave ed in cui si pongono le sostanze reagenti.

Il riscaldamento è fatto direttamente con un buon fornello a gas oppure per via indiretta a bagno di aria, di olio o di vapore; in questi casi il bagno fa di solito parte integrante dell'apparecchio. Si deve avere la precauzione di elevare gradatamente la temperatura sino al punto voluto e di aprire l'autoclave, alla fine della reazione, quando è ben fredda.

Termometri. - Il controllo della temperatura di riscaldamento si effettua comunemente con i termometri a mercurio, i quali portano la scala incisa nel vetro; essa si estende di solito da -15° a 300° (il mercurio bolle a $357^{\circ},2$). Sono preferibili i termometri a corti intervalli della scala per la possibilità di segnare il mezzo grado ed anche il decimo di grado. Confezionali con vetri speciali permettono di misurare temperature sino a 575° e con vetro di quarzo sino a 750° ; questi termometri contengono altresì un gas inerte (azoto od anidride carbonica) sotto pressione onde innalzare convenientemente il punto di ebollizione del mercurio. I termometri forniti dalle buone Case fabbricanti sono precisi; tuttavia è bene controllarli di tanto in tanto con un termometro normale od un termometro

a gas. Per misure di basse temperature si usano i termometri ad alcol (sino a -60°), a toluene (sino a -90°), a pentano (sino a -200°).

Per misurare temperature elevate si usano i cosiddetti «pirometri» e principalmente quelli elettrici a resistenza, quelli termoelettrici ed i pirometri ottici. I primi, chiamati anche « bolometri » si basano sul fatto che la resistenza dei metalli (sono più usati il platino ed il nichel) al passaggio della corrente elettrica aumenta con il crescere della temperatura. Nei pirometri termoelettrici si utilizza la forza elettromotrice generata in un circuito formato da due conduttori metallici eterogenei quando essi sono sottoposti ad un dislivello di temperatura; le estremità libere dei due conduttori si uniscono ad un millivoltmetro che invece di portare la scala delle forze elettromotrici in millivolt porta quella delle temperature corrispondenti. Le coppie bimetalliche più adoperate sono la platino-platino iridio per temperature sino a 1400° e la platino-platino rodio adatta sino a 1600° ; per temperature inferiori vengono adoperate le coppie nichelcromo e costantana-nichelcromo. I pirometri ottici sono applicati per misurare temperature superiori al calor rosso, le quali vengono dedotte dal confronto fra l'intensità delle radiazioni emesse dal corpo riscaldato e l'intensità luminosa di una lampada campione.

Termostati. - L'andamento di molte reazioni chimiche è influenzato dalla temperatura; ne deriva la necessità di mantenere questa entro limiti assai ristretti ed anche ad un determinato valore costante per lungo tempo. I mezzi impiegati a tale scopo utilizzano l'invariabilità della temperatura nel cambiamento dello stato fisico di una data sostanza oppure consistono in dispositivi a funzionamento automatico che regolano il flusso di calore somministrato.

È noto che durante la fusione o l'ebollizione di una sostanza la temperatura rimane costante. Nel caso della fusione, si fa fondere attorno al recipiente da riscaldare a temperatura invariabile, una determinata sostanza: sali, miscele di sali, metalli, leghe metalliche, ad es. quelle già indicate; con quest'ultime è praticamente difficile avere per lungo tempo una costanza di temperatura a causa delle variazioni di composizione e quindi, del punto di fusione, dovute a fenomeni di volatilizzazione di qualche componente (piombo, zinco). Si preferisce ricorrere alla costanza del punto di ebollizione, tanto più che in tal modo è possibile ottenere la più vasta gamma di temperature. Il vapor acqueo, atto a mantenere temperature vicine a 100° , viene sostituito dai vapori provenienti da altre sostanze in ebollizione, la cui natura dipende dalla temperatura che si vuole

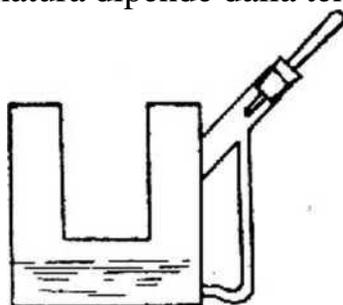


Fig. 38.
Termostato di semplice costruzione.

raggiungere, tenendo presente il loro valore commerciale, l'inalterabilità sotto l'azione prolungata del calore ed anche l'azione corrosiva esercitabile sui recipienti. Allo scopo di evitare perdite di sostanza la si fa bollire in apparecchio a ricadere. Il dispositivo rappresentato nella fig. 38 è di costruzione semplice e risponde bene allo scopo. È costituito da due recipienti concentrici in materiale idoneo (vetro, porcellana, rame, ecc.) nella cui intercapedine si applica un refrigerante a ricadere; in fondo al recipiente più grande si fa penetrare attraverso il refrigerante la sostanza da portare all'ebollizione, in modo però che essa non venga a contatto con il vaso interno, nel quale si pone il prodotto da riscaldare. I vapori sollevantisi dalla sostanza bollente circolando attorno al recipiente interno lo portano alla loro temperatura e poi si condensano nel refrigerante per ritornare nell'intercapedine. Quando la condensazione dei vapori nel refrigerante è completa non si hanno perdite di sostanza anche se la si fa bollire per molte ore consecutive. Sostanze idonee sono ad es. le seguenti, di cui è riportato il rispettivo punto di ebollizione:

etere solforico	34°
acetone	56°
cloroformio	61°
alcol metilico anidro	64°,7
alcol etilico anidro.	78°,3
benzene	80°
toluene	110°
alcol isoamilico	131°,5
anilina	184°
nitrobenzene	210°,5

Si ricordi che sulla temperatura di ebollizione ha influenza la pressione esterna.

Per la regolazione del flusso di calore si adoperano gli autotermoregolatori, di cui quelli applicabili alle lampade a gas facendo variare l'arrivo del gas impediscono che la temperatura salga o scenda oltre quella fissata; in pratica sono tollerabili variazioni di un grado in più od in meno. La regolazione è raggiunta con dispositivi basati sulla dilatazione subita da alcuni liquidi sotto l'azione del calore; i liquidi, quasi sempre mercurio o toluene, sono più sensibili dei solidi, ma meno dei gas, i quali però risentono troppo le variazioni della pressione esterna. Il termoregolatore di Chancel, da cui derivano quelli di Reichert, di Ostwald, ecc., è costituito da una camera cilindrica A e da un tubo capillare B al quale

sono saldati, in alto il tubo C munito della tubulatura D e chiuso in alto da un tappo di gomma attraversato dal tubo E, in basso il tubo laterale G chiuso da una bacchetta piena di vetro passante attraverso un corto pezzo di tubo di gomma. Il tubo E ha l'estremità F tagliata obliquamente e porta una piccola apertura laterale H. L'apparecchio viene riempito di mercurio sino alla estremità del tubo capillare. Collocato nell'interno dell'ambiente in cui si deve mantenere costante la temperatura, si collega il tubo E con la condotta del gas e la tubolatura D con la lampada Bunsen. Sotto l'azione del calore il mercurio si dilata e si porta nel tubo C; se la temperatura sale soverchiamente il mercurio ottura poco a poco l'apertura F, per cui il volume del gas uscente da essa diminuisce e la fiamma della lampada si abbassa. Quando la temperatura nell'ambiente riscaldato torna a diminuire, il mercurio ritirandosi permette il passaggio in F di una maggior quantità di gas. Anche con la chiusura completa dell'apertura F la lampada non si spegne, ciò che sarebbe causa di inconvenienti, perché dal forellino H esce una quantità di gas assai piccola ma sufficiente per mantenere una fiammella. La regolazione della temperatura in questo semplice apparecchio si ottiene versando più o meno mercurio nella camera A o, ciò che equivale, spostando in alto od in basso il tubo E od ancora facendo alzare od abbassare il bastoncino della tubolatura G.

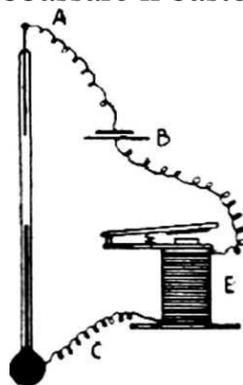


Fig. 40
Termoregolatore elettromagnetico

Il termoregolatore descritto e quelli costruiti in modo analogo non sono di funzionamento sicuro e preciso, per cui oggi si preferisce ricorrere agli autotermoregolatori a funzionamento elettromagnetico, i quali si prestano tanto al riscaldamento a gas quanto a quello prodotto mediante resistenze elettriche. Un dispositivo assai semplice comprende un termometro a mercurio con contatto elettrico fisso facente parte di un circuito, come è schematicamente indicato nella fig. 40. Il conduttore A penetra con la sua estremità di platino nell'interno del termometro arrestandosi ad un certo punto della scala, mentre il conduttore G è collegato con un filo pur esso di platino saldato nel bulbo del termometro. Il circuito comprende il generatore della corrente elettrica B (adoperando la corrente elettrica di rete, B è sostituito da un trasformatore) e l'elettromagnete E. Quando sotto l'azione del calore la colonna di mercurio sale raggiungendo l'estremità del conduttore A l'ancora del magnete viene attratta e provoca la

chiusura della conduttura di arrivo del gas o, nel caso del riscaldamento elettrico, l'interruzione nel passaggio della corrente. Sono da preferirsi, per ovvie ragioni, i termometri a contatto elettrico variabile, a seconda del bisogno, dei quali esistono modelli diversi adatti a tutti gli usi di laboratorio. Sono poi costruite delle apposite valvole azionate elettricamente per le lampade a gas e degli interruttori elettro-magnetici per resistenze elettriche; il funzionamento di questi apparecchi è sufficientemente preciso.

Fusione. - Questa operazione è praticata per determinare alcune reazioni chimiche fra sostanze solide e si compie in crogioli riscaldati direttamente, talora anche su bracieri di carbone di legna, oppure collocati in forni a camino od a muffola. Se la fusione deve avvenire sotto pressione la si compie in un autoclave. I materiali di cui sono formati i crogioli sono diversi a seconda dell'uso a cui debbono servire; ve ne ha di terra refrattaria, di porcellana, di quarzo fuso, di grafite, di magnesia, di allumina fusa, di carburo di silicio, di metalli: ferro, argento, nichel, platino, ecc. Possono essere muniti o no di coperchio.

Si distinguono parecchie specie di fusioni tra le quali ricordiamo le seguenti:

1. Fusione riducente. Viene adoperata ad es. per isolare i metalli dai loro ossidi, per trasformare i solfati in solfuri. ecc. e si realizza riscaldando la sostanza intimamente mescolata con carbone, generalmente di legna e ridotto in polvere fina. In qualche caso come agente riduttore si impiegano delle sostanze organiche che sotto l'azione del calore si decompongono facilmente liberando del carbone in forma molto attiva, come amido, zucchero, colofonia, ecc. Il riscaldamento si fa in crogiolo chiuso onde evitare ogni ossidazione del prodotto.

2. Fusione ossidante. Si fa intervenire durante il riscaldamento l'ossigeno liberato da alcune sostanze che sono associate ai prodotti da fondere e che lo cedono con facilità a caldo, quali nitrati e clorati di potassio o di sodio, litargirio e minio, biossido di manganese, ecc. Quando si ricorre semplicemente all'ossigeno atmosferico si tiene il crogiolo aperto ed alquanto inclinato onde rendere più facile l'accesso dell'aria; è pure necessario agitare di tanto in tanto la massa reagente affinché l'ossigeno reagisca omogeneamente.

3. Fusione alcalina. Viene applicata nelle preparazioni organiche per sostituire i gruppi solfonici con gli ossidrili o per determinare delle particolari condensazioni. La si effettua in crogioli di ferro, di nichel o di argento facendo fondere soda caustica, potassa caustica od una miscela dei due idrossidi (ai quali si aggiunge un po' di acqua prima di riscaldare) ed introducendo poco a poco nella massa fusa il prodotto da far reagire convenientemente essiccato e polverizzato. Un caso particolare di fusione alcalina è quella ossidante, in cui l'alcale caustico è addizionato di una conveniente quantità di nitrato o di clorato alcalino.

In qualche caso si deve evitare che le sostanze portate a temperatura elevata passino allo stato liquido, soprattutto quando deve intervenire l'ossigeno dell'aria, ad es. nella preparazione dei cromati alcalini; a tale scopo si incorpora ai

prodotti reagenti una sostanza inerte e praticamente infusibile alla temperatura di lavoro, per cui la massa si mantiene solida e porosa, permettendo all'aria di penetrare fra le particelle.

4. Fusione scorificante. Mercé essa si determina, con l'aiuto di particolari fondenti, l'allontanamento di alcune sostanze estranee trasformandole in scorie che si separano dal prodotto fuso per il loro diverso peso specifico. In qualche caso i fondenti esercitano contemporaneamente una azione ossidante o riducente.

Ebollizione. - In non poche operazioni chimiche interessanti l'analisi chimica o la preparazione di prodotti minerali e organici è necessario portare le sostanze liquide alla ebollizione e mantenere questa per un certo tempo, non di rado assai lungo. Abbiamo già accennato al riscaldamento in apparecchio a ricadere, nel quale il liquido viene fatto bollire in modo da condensare e riportare nel recipiente i costituenti passati allo stato di vapore. Anche nel capitolo relativo alla concentrazione avremo occasione di parlare della ebollizione, la quale quando venga condotta nel vuoto interessa l'operazione indicata con il nome di distillazione. Accenniamo qui ad alcune norme da seguire affinché l'ebollizione si compia in modo regolare.

Perché ciò possa avvenire è indispensabile la presenza nel liquido di un gas, il quale è di solito l'aria assorbita dal liquido medesimo e quella aderente alle pareti del recipiente; il gas sotto l'azione del calore si svolge allo stato di bollicine che salgono alla superficie libera trascinando il vapore ed evitando che si producano dei surriscaldamenti locali. Può darsi però che la quantità di aria trattenuta sia insufficiente ed allora il liquido riscaldato si porta ad una temperatura superiore al punto di ebollizione senza bollire, poi improvvisamente si generano delle grosse bolle di vapore che proiettano in alto il liquido e provocano quindi spruzzi e scosse capaci di rompere il recipiente se di vetro o di porcellana. Ciò si verifica ad es. quando si fanno bollire soluzioni alquanto concentrate di alcali caustici, di acido solforico od anche nel caso di soluzioni diluite di sostanze diverse sottoposte ad una ebollizione prolungata; l'inconveniente avviene con maggior facilità nei recipienti di vetro o di porcellana che in quelli metallici.

Si evita il soprariscaldamento introducendo nel liquido dei pezzi di vetro (perle, fili, bastoncini vuoti), di porcellana, di pietra pomice, oppure delle reticelle di platino o di altri metalli inattaccabili: questi materiali apportano degli strati di aria che si libera poco a poco rendendo regolare la formazione delle bolle di vapore. Tanto più numerose sono le bollicine di aria emesse tanto più l'ebollizione procede con regolarità.

La presenza dei materiali citati è però ancora insufficiente quando l'ebollizione è prolungata per molte ore oppure viene effettuata a pressione ridotta; la quantità di aria apportata dai corpi solidi introdotti finisce per essere consumata nelle prime ore. tanto più quando la diminuzione della pressione esterna favorisce la disaerazione ed allora il liquido non tarda a surriscaldarsi con le conseguenze accennate. Bisogna allora inviare nell'interno del liquido bollente

una corrente di aria o di un gas inerte facendola arrivare da un tubo terminante sul fondo del recipiente; tale tubo deve essere capillare poiché tanto più piccole sono le bolle gaseose tanto meglio esse agiscono. Questo mezzo è quello che permette di ottenere una ebollizione regolare per lungo tempo anche per liquidi facilmente sovrariscaldabili.

IV RAFFREDDAMENTO

Generalità. Quando si deve mantenere i componenti di un sistema chimico ad una temperatura inferiore a quella dell'ambiente, provocando l'assorbimento del calore che si mette in libertà nella reazione, oppure quando si rende necessario sottoporre una data sostanza liquida ad una bassa temperatura allo scopo di determinarne la solidificazione. si fa intervenire l'azione di un mezzo refrigerante opportuno.

Il più semplice, applicabile nel caso che non sia grande la quantità di calore da assorbire, è costituito da un bagno di acqua, in cui si tiene immerso il recipiente contenente la sostanza o le sostanze da raffreddare. L'acqua, quella della canalizzazione di acqua potabile, va rinnovata periodicamente o meglio in modo continuo introducendola con l'aiuto di un tubo di vetro o di gomma sul fondo del bagno e scaricandola dall'alto.

Per temperature corrispondenti allo zero o di poco superiori sono idonei i bagni di ghiaccio ridotto in piccoli pezzi; in taluni casi il ghiaccio può venir introdotto nella stessa massa reagente. Per temperature inferiori si fa intervenire l'azione di miscele eutettiche di ghiaccio e di sali o di acidi; nella tabella che segue sono indicate alcune di queste miscele con il per cento di sostanza (il resto essendo ghiaccio) e la temperatura eutettica corrispondente:

Sostanza	Per cento di sostanza	Temperatura eutettica
Carbonato sodico cristallizzato	16,0	— 2°,1
Cloruro di bario “	26,4	— 7°,8
Cloruro di potassio anidro	19,75	— 11°,1
Cloruro armonico	18,6	— 15°, 8
Nitrato sodico	37	— 18°,5
Cloruro sodico	36,3	— 21°,2
Cloruro di magnesio cristallizzato	67,4	— 33°, 6
Cloruro di calcio “	58,8	— 54°,9
Acido cloridrico anidro	24,8	— 86°

Si deve avere cura che il ghiaccio sia molto suddiviso ed intimamente mescolato con il sale.

Non avendo a disposizione del ghiaccio o della neve si ricorre all'impiego di alcuni sali la cui soluzione in acqua è accompagnata da un notevole assorbimento di calore; gli abbassamenti di temperatura che si possono raggiungere sono inferiori a quelli ottenibili con le miscele eutettiche sopra citate, ma sono tuttavia sufficienti in molti casi. Diamo qui appresso la natura del sale, il suo per cento (il rimanente essendo l'acqua da aggiungere) e l'abbassamento di temperatura corrispondente:

Sale cristallizzato	per cento di sostanza	Temperatura
Acetato sodico	45,9	— 4°,7
Cloruro ammonico	23,1	— 5°,1
Nitrato sodico	42,9	— 5°, 3
Tiosolfato sodico	52,4	— 8M
Cloruro di calcio	71,4	—12°,4
Nitrato ammonico	37,5	—13°,6
Solfocianuro ammonico	57,1	—18°,0
Solfocianuro potassico	60,0	—23°,7

Ad es. se l'acqua aggiunta al sale, supponiamo cloruro ammonico, possiede la temperatura di 12°, sciogliendo in 76,9 gr. di essa 23,1 gr. del sale ammonico, la temperatura si porta a —6°,9.

I sali sopracitati possono venir mescolati fra loro e presentano un interesse particolare per il loro prezzo poco elevato le miscele formate da cloruro o nitrato di ammonio e da solfocianuro di ammonio, per quanto la loro azione refrigerante sia leggermente inferiore a quella del solo solfocianuro. Indicata ad es. è la miscela formata da:

cloruro ammonico 40 p.
carbonato sodico 60

la quale addizionata di 300 p. di acqua fornisce un abbassamento di temperatura di 31° circa.

Temperature molto basse si raggiungono con i gas liquefatti, ma nei lavori correnti di laboratorio trova impiego quasi soltanto l'anidride carbonica sotto la forma solida (ghiaccio secco), il cui punto di sublimazione è di —78°,5; determinando una sua rapida evaporazione mediante un getto di aria, la temperatura scende ancora di alcuni gradi. Così pure se l'anidride carbonica solida viene associata ad alcuni liquidi facilmente volatili, come etere etilico, acetato di etile,

ecc.

Quando poi interessa evitare un eccessivo assorbimento di calore dall'esterno si circonda il recipiente che contiene la miscela refrigerante con dei materiali coibenti (lana, polvere di sughero, ecc.) presi allo stato secco o si impiegano dei vasi di Dewar in vetro a doppia parete, nella quale è stato fatto il vuoto; più efficaci sono quelli la cui intercapedine è argentata nelle due superfici.

V POLVERIZZAZIONE

Generalità. - Le reazioni in cui una o più delle sostanze che vi partecipano si trovano allo stato solido avvengono tanto più facilmente quanto più queste sostanze sono ridotte in particelle di piccole dimensioni. Se esse sono disponibili sotto la forma di pezzi più o meno voluminosi debbono essere quindi polverizzate. Il modo con cui si compie questa operazione dipende dalla loro struttura iniziale, dalla loro durezza ed anche dal tenore in umidità; così pure il tipo di apparecchio impiegato. Un corpo solido di natura fibrosa non può essere infatti disintegrato per compressione come si fa per i corpi a struttura cristallina, bensì mediante azioni di taglio o di strappo; se è poco duro come il talco, la creta, ecc. o di durezza media, come il marmo, la magnesite, ecc. la riduzione in particelle minute richiede meno tempo e minor dispendio di energia di quanto è necessario per i corpi classificabili come duri, ad es. il quarzo, il corindone, ecc.; se è troppo umido si impasta durante la polverizzazione, per quanto in non pochi casi la presenza di acqua in eccesso faciliti la disintegrazione (macinazione ad umido).

Nei laboratori chimici la trasformazione dei corpi solidi in polvere fina si compie, per quelli fibrosi quasi esclusivamente per triturazione in apparecchi del tipo ben noto dei macinini da caffè o dei tritacarne, mentre in tutti gli altri casi per polverizzazione in un mortaio, ove la forza che provoca la rottura delle particelle grossolane è la risultante degli urti prodotti dal pestello. I mortai possono essere in ferro, bronzo, porcellana o vetro ed i pestelli in egual materiale. I mortai in ferro od in bronzo servono per la polverizzazione di materiali duri e nella prima frantumazione di pezzi molto voluminosi; quelli in porcellana ed in vetro si adoperano nella riduzione in polvere di materie prime piuttosto tenere. I pestelli vanno mossi con una certa forza non solo dall'alto al basso ma anche " con movimento rotatorio affinché l'azione meccanica si faccia sentire maggiormente nelle particelle grossolane ed il pestello non si logori in modo irregolare.

Se il corpo è molto duro e non si rompe sotto il movimento del pestello la sua prima polverizzazione si fa nel , cosiddetto mortaio di Abich, il quale è impiegato particolarmente nell'esame dei minerali. Nella sua forma più semplice si compone di una base di acciaio temprato portante nel centro un foro circolare in cui si innesta esattamente un cilindro cavo pure di acciaio; nell'interno di questo scivola a dolce sfregamento un pestello cilindrico di acciaio temprato durissimo nella sua estremità inferiore. Si introducono nel cilindro cavo alcuni frammenti

del corpo da polverizzare, si adatta su di esso il pestello e si batte ripetutamente sulla testa del pestello mediante un martello pesante.

Quando si vuole ottenere una polvere costituita da particelle assai fini il lavoro dei mortai si completa con la « porfirizzazione », mettendo la sostanza in un piccolo mortaio di porfido o di agata e trituro a lungo mediante un pestello foggato con lo stesso materiale.

Per gli usi di laboratorio vengono anche costruiti dei piccoli molini a palle con tamburo e palle di porcellana, che si fanno ruotare mediante un motorino elettrico; in generale si prestano solo per la riduzione in polvere di prodotti teneri, ad es. di precipitati diventati compatti per essiccamento.

Alcune sostanze vengono polverizzate con maggior facilità se si uniscono preventivamente a determinati prodotti solidi o liquidi; così ad es. la canfora si polverizza bene, senza agglomerarsi, quando la si inumidisce con dell'alcol.

La separazione della polvere fina dalle particelle aventi dimensioni più grandi va effettuata di tanto in tanto senza attendere che sia terminata la polverizzazione di tutto il prodotto; si riesce in questo modo ad accelerarla poiché le particelle di piccolo diametro proteggono in parte quelle più voluminose dagli urti del pestello. La si effettua versando il prodotto su un setaccio sovrapposto ad un foglio di carta preferibilmente lucida o ad un recipiente raccogliitore adatto; comunicando al setaccio un movimento sussultorio le particelle minute passano attraverso il setaccio mentre quelle voluminose sono trattenute ed occorrendo si riportano nel mortaio. Il lavoro di setacciatura è sempre lento in conseguenza della coesione che si manifesta fra le particelle e dell'aderenza di esse alla superficie del setaccio, per cui i fori di questo diminuiscono di grandezza e possono anche venir chiusi. Poiché tanto la coesione quanto l'adesione dipendono dal tenore in umidità della polvere, è chiaro che l'operazione riesce più agevole se la sostanza è secca; avviene egualmente più facile se si trova associata ad un grande eccesso di acqua, poiché questa passa rapidamente attraverso i fori del setaccio mantenendoli sgombri e trascinando seco le particelle fine.

I setacci o crivelli sono in generale costituiti da reti metalliche; la grandezza delle maglie viene indicata con dei numeri corrispondenti a quello dei fili contenuti per pollice lineare francese od inglese. Il grado di finezza della polvere si indica in pratica anche con il numero del setaccio a maglie più piccole attraverso il quale il prodotto può passare. Questo modo di rappresentare il diametro lineare delle particelle solide non è preciso, non solo per la differenza esistente fra la classificazione francese e la inglese che non sono sempre specificate (il pollice lineare francese corrisponde a mm. 27,07; quello inglese a mm. 25,4), ma anche perché non fornisce alcun dato sulla superficie libera dei fori lasciati dai fili, dal cui diametro dipendono le dimensioni effettive dei fori. Preferibile è la scala germanica che indica il numero delle maglie contenute in un cm^2 , con arrotondamento in più. La tabella qui riportata fornisce il numero delle tele metalliche nella classificazione inglese e quello corrispondente delle maglie esistenti in un cm^2 :

N° del setaccio	N° maglie per cm. ²	N° del setaccio	N° maglie per cm. ²
		55	440
9	12	60	525
10	14	65	600
11	17	70	715
12	21	75	815
13	25	80	900
14	28	85	1050
15	33	90	1180
16	37	100	1460
18	47	110	1760
20	58	120	2100
22	71	130	2470
25	91	140	2860
28	115	150	3280
30	130	160	3780
32	150	180	5000
35	180	200	5840
40	235	220	7070
45	300	240	8400
50	365	250	9150

Per la separazione delle particelle a grado di finezza molto elevato si adoperano in luogo di setacci a rete metallica (fili di ottone o di bronzo) i « veli di seta » anch'essi contraddistinti con numeri ai quali corrisponde un certo numero di maglie per cm². I principali sono quelli appresso indicati:

N. 7	1500	maglie
» 9	2000	»
> 10.	2500	»
» 12	3200	»
» 13	5000	»
» 14	5840	»
» 15	7000	»
» 16	9200	»

I procedimenti industriali di separazione del fino basati sulla differente resistenza al movimento delle particelle che si spostano in un fluido, resistenza che è proporzionale al diametro delle particelle stesse ed alla loro velocità, vale a dire i processi di vagliatura mediante una corrente di acqua o di aria, non ricevono che rarissime applicazioni nei laboratori chimici.

VI SOLUZIONE

Generalità. - Lo scopo di questa operazione è la preparazione di una miscela omogenea e liquida (non prendiamo in considerazione le soluzioni solide) di una o più sostanze con un dato liquido che viene chiamato «solvente». Nel linguaggio comune la parola soluzione è adoperata in senso molto generico senza tener conto dello stato fisico della sostanza che si mescola omogeneamente con il solvente; con maggior precisione di termini si dà il nome di « assorbimento » al fenomeno che avviene quando la sostanza che si scioglie è un gas, di « mescolanza » quando essa è liquida e si riserva il nome di « soluzione » quando la sostanza si trova inizialmente allo stato solido; essa viene talora chiamata « soluto ». Solo di questa ultima ci occupiamo nel presente capitolo.

Bisogna differenziare due specie di soluzioni: la «soluzione fisica » in cui la sostanza che si scioglie non subisce alcuna modificazione di ordine chimico, come si ha ad es. quando si scioglie in acqua del cloruro di sodio e la « soluzione chimica » nella quale la sostanza solida reagisce con il solvente e quindi modifica la sua natura chimica, ciò che si verifica ad es. quando si scioglie il carbonato di calcio in acido cloridrico. Ne deriva che si hanno pure due tipi fondamentali di solventi: quelli inerti o neutri e quelli chimici a seconda che non agiscono oppure entrano in reazione con il soluto.

Soluzioni fisiche. - I solventi che si comportano come veramente inerti sono in numero assai limitato. L'acqua infatti, che viene considerata come un solvente neutro, provoca l'idrolisi di molti sali e l'idratazione di parecchie sostanze; l'alcol che viene pure considerato come un solvente indifferente ed è di uso comune nelle manipolazioni dei prodotti organici, determina l'esterificazione dei gruppi acidi e per la sua facile ossidabilità agisce da riducente soprattutto in presenza di alcali. Il benzene, il toluene ed in particolare le frazioni leggere di petrolio (etere di petrolio, benzina leggera, ligroina), purché prive di costituenti non saturi, si possono invece considerare come solventi neutri.

La soluzione fisica si compie tanto più facilmente quanto più il soluto si trova allo stato di minuta suddivisione e la temperatura alla quale si opera è elevata; inoltre avviene con maggior rapidità in un solvente agitato poiché questo si satura presto nelle parti poste a contatto della sostanza solida, diventando incapace di scioglierne nuove quantità prima di averne perduto per diffusione. Praticamente quindi la soluzione si effettua riscaldando la sostanza da sciogliere con la quantità necessaria di solvente mantenuto in continua agitazione. Non si fa però interve-

nire l'azione del calore quando il soluto è poco stabile a caldo oppure la sua solubilità è maggiore alla temperatura ordinaria. Se il solvente è volatile a caldo ed interessa non perderne, la soluzione si compie sempre riscaldando in apparecchio a ricadere.

Come è noto non è possibile sciogliere in un dato volume o peso di solvente una quantità qualsivoglia di soluto, ma solo una certa quantità il cui valore, per una sostanza determinata e per un dato solvente, dipende dalla temperatura e dalla pressione. Si dice che una soluzione è « satura » quando contiene allo stato disciolto la massima quantità di sostanza che può sciogliersi alla data temperatura; essa non esercita più alcuna azione solvente ulteriore sulla sostanza solida con la quale è a contatto, ma è però in grado di sciogliere altre sostanze di natura diversa. La saturazione dipende molto dalla temperatura e si può avere ad es. una soluzione di cloruro potassico che essendo satura a 20° non lo è più a 40°; infatti la prima contiene 34,70 gr. % del sale, mentre a 40° la saturazione si ha solo per 40,18 gr. %. La solubilità di una sostanza si esprime con il numero di gr. che si possono sciogliere in 100 gr. di solvente, oppure con il numero di gr. di soluto esistente in 100 gr. della sua soluzione satura, fissando in ogni caso la temperatura.

Può avvenire che una soluzione contenga una quantità di soluto maggiore di quella che la rende satura ad una data temperatura; in tal caso la si indica con il nome di « soprasatura » e costituisce un sistema in equilibrio metastabile, che viene rotto facilmente per agitazione o per introduzione di un piccolo frammento della medesima sostanza o di una isomorfa con quella disciolta; l'eccesso di soluto si separa immediatamente allo stato cristallino.

Soluzioni chimiche. - Come abbiamo detto sono quelle ottenute mediante l'impiego di un solvente che reagisce con il soluto trasformandolo in un nuovo composto, il quale si scioglie nel liquido in cui prende origine. Anche nella soluzione chimica è necessario che la sostanza solida sia preventivamente ridotta allo stato di polvere fina; quasi sempre la si facilita con il riscaldamento e l'agitazione.

I solventi chimici più usati sono gli acidi minerali forti e gli idrossidi alcalini; essi vanno aggiunti al prodotto da sciogliere in piccole porzioni distanziate onde evitare un attacco troppo violento e la presenza alla fine della reazione di un eccesso di solvente. Quando nella dissoluzione si svolgono dei gas che possono inquinare l'ambiente, ad es. idrogeno solforato, anidride solforosa, cloruro di arsenico, ecc. l'operazione deve farsi sotto la cappa di aspirazione oppure in un pallone unito ad una boccia di lavaggio contenente un reattivo suscettibile di fissare completamente il prodotto volatile. Può accadere che la sostanza formatasi nell'attacco chimico sia insolubile nell'eccesso di solvente; in tal caso le prime porzioni della sostanza generata avvilluppano le particelle del prodotto ancora inalterato e ne rallentano o ne impediscono anche l'ulteriore passaggio in soluzione. Ciò si verifica ad es. quando si fa sciogliere del carbonato di bario in acido

cloridrico concentrato; il cloruro di bario che si forma è infatti insolubile nell'acido cloridrico concentrato. Se il prodotto generato nella dissoluzione chimica è solubile in acqua, basta l'aggiunta di questa in quantità sufficiente per portare a termine la soluzione.

Gli acidi minerali d'impiego corrente sono il cloridrico, il nitrico ed il solforico; in qualche caso si ricorre all'acqua regia, miscela di acido cloridrico e di acido nitrico concentrati, le cui proporzioni si fanno variare a seconda delle necessità. Si dà la preferenza ai due primi acidi perché un loro eccesso eventuale si elimina facilmente per riscaldamento a temperatura anche non molto elevata. L'acido solforico permette di compiere l'attacco ad una temperatura più alta dei precedenti, ma l'evaporazione di un suo eccesso, che si fa per riscaldamento diretto del recipiente od in bagno di sabbia è sempre lungo, accompagnato da sussulti e proiezioni della massa e dallo sviluppo di fumi bianchi fastidiosi di anidride solforica. Si rende più energica l'azione solvente dell'acido solforico addizionandolo di bisolfato potassico. Viene usata, per la dissoluzione dei silicati, la miscela di acido solforico e di acido fluoridrico. Se l'attacco acido deve essere « ossidante » si ricorre all'acido nitrico, all'acqua regia oppure all'acido cloridrico addizionato di clorato potassico che si aggiunge poco a poco allo stato di polvere; in taluni casi vengono adoperati acido cloridrico o nitrico addizionato di bromo od anche delle miscele di acido solforico e persolfato ammonico, di acido solforico e perossido di idrogeno.

Gli alcali caustici sono fatti intervenire non solo allo stato di soluzione più o meno concentrata, ma anche nella forma solida (fusione alcalina, vedi a pag. 48); non debbono essere impiegati in recipienti di vetro o di porcellana, bensì in capsule o crogioli di argento, di nichel, di rame o di platino.

VII ESTRAZIONE

Generalità. - Questa operazione è effettuata allo scopo di separare, portandoli in soluzione in appositi solventi, uno o più costituenti di una miscela, lasciando inalterate le sostanze insolubili. Si recuperano poi le sostanze disciolte allontanando il solvente per evaporazione o per distillazione. Se il solvente è acqua lo si fa evaporare a caldo, mentre nel caso di solventi volatili, come alcol, etere, ecc. si procede alla loro distillazione, ciò che permette di recuperarli. Tanto l'evaporazione che la distillazione si fanno avvenire alla pressione ordinaria, salvo quando la sostanza disciolta non sopporta il riscaldamento alla temperatura di distillazione del solvente, nel qual caso le due operazioni si conducono a pressione ridotta (si veda concentrazione nel vuoto e distillazione nel vuoto).

Estrazione delle sostanze solide. - La separazione delle sostanze solide solubili da quelle insolubili si compie a freddo oppure a caldo adoperando un solvente scelto fra quelli capaci di portare in soluzione la maggior quantità di sostanza e quindi atti a dar origine ad un « estratto s- molto concentrato e nello stesso tempo facilmente e completamente allontanabili dalla sostanza estratta. Si lavora a freddo quando le sostanze da allontanare sono già abbastanza solubili a bassa temperatura oppure possono alterarsi sotto razione del calore, e se nella miscela esistono per contro dei costituenti che possono sciogliersi a caldo e che non debbono essere portati in soluzione.

L'estrazione delle materie prime mediante un solvente freddo o caldo fatto passare attraverso il prodotto dall'alto in basso o viceversa viene indicato con il nome generico di «lisciviazione», ma in pratica si distinguono vari modi di procedere ai quali corrisponde una terminologia che deriva dalla tecnica farmaceutica. Così la « macerazione » applicata alla preparazione degli estratti di droghe è una lisciviazione a freddo nella quale le droghe finemente sminuzzate sono tenute a contatto del liquido solvente (acqua, alcol, vino, aceto, ecc.) per un tempo più o meno lungo, dopo cui le parti indissolte sono separate per filtrazione. Se tale trattamento, invece di essere effettuato alla temperatura ordinaria, è fatto a caldo ma sotto il punto di ebollizione del solvente, si ha la « digestione ». Il procedimento prende il nome di «infusione» quando sulla materia prima, predisposta in apposito recipiente, si versa il solvente caldo, di solito acqua, obbligandolo ad attraversare lo strato di sostanza per colare all'esterno dopo aver disciolto i componenti solubili. Infine se la solubilizzazione è ottenuta riscaldando a lungo il prodotto da lavorare con il solvente si ha la « decozione ».

Sul rendimento in estratto ha notevole influenza la buona preparazione della

materia prima; è infatti indispensabile che il solvente venga a contatto con tutte le particelle del prodotto e penetri anche nel loro interno. In conseguenza la materia da estrarre deve venire, a seconda della sua natura, tagliuzzata, rasata, macinata o tritata, evitando però una riduzione in particelle estremamente fini, le quali tendono ad intasarsi rendendo meno facile una regolare penetrazione del solvente in tutta la massa, senza tener conto che tali particelle possono venir trascinate dall'estratto ed inquinarlo. Quando la materia prima si presenta allo stato pastoso va addizionata di un corpo inerte, come ad es. sabbia silicea lavata, preso in quantità sufficiente in modo da renderla solida e facilmente lisciviabile; la miscela deve essere più omogenea che sia possibile ed in qualche caso va preparata riscaldando a mite calore affinché il prodotto pastoso diventato più fluido si distribuisca con uniformità fra i granuli del corpo inerte. Se invece di acqua o di un solvente miscibile con essa si impiega per ottenere l'estratto un solvente non miscibile con acqua, come etere di petrolio, solfuro di carbonio, ecc. la materia prima deve essere preventivamente ben essiccata ed anche talvolta disidratata completamente.

Gli apparecchi adoperati nei laboratori chimici per l'estrazione delle sostanze solide sono di vario tipo.

Quelli a spostamento, chiamati anche « percolatori », sono costruiti in modelli diversi a funzionamento intermittente o continuo e possono essere in vetro, in ferro smaltato od in altro materiale idoneo. Un percolatore molto semplice è formato da un'allunga diritta fissata ad un sostegno Bunsen o sostenuta da un treppiede, nella cui estremità inferiore è posto uno zaffo di cotone o di lana di vetro; l'estremità inferiore dell'allunga si unisce mediante un pezzo di tubo di gomma che si chiude con una pinza di Mohr, ad un tubo di vetro che si fa penetrare attraverso un tappo forato nel recipiente collettore (matraccio, bicchiere, piccolo flacone). Invece della pinza di Mohr si può innestare all'allunga, sempre con l'aiuto di un pezzo di tubo di gomma, un tubo di vetro munito di rubinetto. È ovvio che il tappo forato non deve chiudere ermeticamente il recipiente collettore affinché l'aria spostata dal liquido che scende dall'allunga possa uscire; eventualmente si fa un piccolo taglio laterale nel tappo oppure un altro forellino parallelo al primo od ancora si pongono alcune listarelle di carta ripiegata fra il tappo ed il collo del recipiente. Per un buon funzionamento dell'apparecchio si procede nel modo che segue: il prodotto da estrarre che deve essere grossolanamente polverizzato, viene addizionato di egual peso di solvente in una capsula od in un bicchiere; la miscela poltigliacea è introdotta nell'allunga. Vi si versa sopra del nuovo solvente sino a riempirla, poi dopo aver lasciato in riposo per qualche ora si comincia a percolare, vale a dire aprendo opportunamente la pinza di Mohr od il rubinetto si lascia effluire poco a poco il liquido, non più di due gocce al minuto secondo, nel mentre dall'alto dell'allunga si aggiunge del nuovo solvente in volume eguale a quello che cola. Si continua l'operazione sino a che il prodotto è completamente esaurito, ciò che si controlla ad es. raccogliendo in un vetro da orologio, oppure in una capsulina di vetro o di porcellana alcune gocce

del liquido estratto, facendole evaporare su bagno maria ed osservando se rimane un residuo secco apprezzabile.

La fig. 42 rappresenta il percolatore classico di Guibourg in cui il recipiente collettore comunica con l'alto dell'allunga mediante un tubo laterale; in questo modo l'aria spostata dal liquido che scende va ad occupare lo spazio superiore dell'allunga, la quale può rimanere chiusa. Resta così limitato il contatto dell'aria e si evitano le eventuali ossidazioni dell'estratto e le perdite di solvente per evaporazione. In questi percolatori lo zaffo di cotone viene sostituito anche da una rondella di porcellana forellata che si colloca orizzontalmente sul fondo dell'allunga e si ricopre di un foglio di carta da filtro per meglio trattenere le piccole particelle del prodotto lisciviato. Introdotto questo nell'allunga lo si ricopre di uno strato di bambagia alquanto compresso onde mantenerlo fermo; si impedisce così che esso venga a galleggiare sul solvente nel caso che abbia un peso specifico minore.

Quando si impiegano dei solventi volatili è preferibile ricorrere all'estrattore Soxhlet, il quale è costituito, come lo indica la fig. 43, da un corpo cilindrico *a* a fondo sferico saldato ad un tubo *b* destinato ad unire l'apparecchio ad un pallone; il corpo cilindrico ed il tubo *b* comunicano con il tubo *c* il quale dà accesso ai vapori che salgono dal basso e vanno a condensarsi in un refrigerante e con un tubicino *d* piegato a sifone che permette il ritorno del solvente condensato. L'estrattore si unisce in basso con un pallone contenente il solvente in quantità adeguata ed in alto con il refrigerante; il pallone è riscaldato a bagno maria ed il refrigerante è di solito di tipo sferico (vedi a pag. 42). L'insieme prende l'aspetto della fig. 44.

La riunione del pallone con Estrattore e di questo con il refrigerante si fa mediante tappi di sughero (la gomma è attaccata da molti solventi volatili, tanto più a caldo), i quali debbono essere ben confezionati onde evitare l'uscita dei vapori di solvente. Poiché il sughero è alquanto poroso si possono rendere impermeabili i tappi spalmandoli, dopo averli collocati, con una soluzione di gelatina animale addizionata di un po' di bicromato potassico (4 p. di gelatina, 50 p. di acqua bollente e 1 p. di bicromato di potassio); la gelatina bicromata esposta per due giorni alla luce diventa insolubile in acqua e nei solventi volatili usuali. Si può anche assicurare la chiusura ermetica dei tappi mediante una soluzione concentrata di silicato sodico ed in qualche caso con l'applicazione di paraffina fusa. È meglio però far uso di apparecchi con congiunzioni smerigliate unificate (smerigliatura normale) ed intercambiabili, i quali vengono fabbricati da qualche tempo in modelli di varie dimensioni.

Il prodotto da estrarre si pone nel corpo cilindrico sopra uno strato di bambagia oppure entro un apposito ditale di carta da filtro (hülsen), di vetro o di alundum. Si deve aver cura che il prodotto da sottoporre alla estrazione e così pure il ditale non sorpassino il sifoncino e conviene anche ricoprirlo con uno zaffo di bambagia o con una rotellina di porcellana forellata o semplicemente con un dischetto di

carta da filtro.

Si comprende come funziona l'estrattore. Riscaldando il pallone in cui è stato posto il solvente, i vapori di questo salgono per il tubo laterale *c* nel refrigerante ove si condensano; il liquido cade goccia a goccia nel corpo cilindrico e lo riempie poco a poco esercitando la sua azione solvente sino a che raggiunge l'alto del sifone ed allora ritorna nel pallone vuotando il corpo cilindrico.

Il funzionamento è quindi automatico e lo si continua sino a che la sostanza è esaurita. Per il controllo si stacca un momento l'estrattore dal pallone e si raccolgono in un vetro da orologio od in una capsulina alcune gocce dell'estratto che cola dal sifone (se l'estrattore porta sul fondo un piccolo tubicino di scarico munito di rubinetto, basta far uscire da questo alcune gocce del liquido) e si osserva se per evaporazione rimane o no un residuo. Alla fine si stacca l'estrattore, si unisce il pallone con un refrigerante discendente e si allontana il solvente per distillazione.

Il solvente che scende dal refrigerante arriva relativamente freddo sul prodotto da estrarre e quindi la sua azione è lenta, tanto più se la solubilità della sostanza è debole alla temperatura ordinaria. In questo caso conviene far uso di un estrattore riscaldato mediante una circolazione esterna di acqua calda o di vapore (estrattori di Clausnitzer, di Kumagawa, ecc.) costruiti preferibilmente in vetro Pyrex, il quale meglio sopporta gli sbalzi di temperatura.

Un tipo di estrattore assai comodo è quello di Vigreux, il quale può funzionare con intermittenza come il Soxhlet quanto in modo continuo come i percolatori. Come lo indica la fig. 45 esso è formato da tre pezzi: un cilindro A che porta ad alcuni cm dalla base 4 fori simmetrici *a* e la cui estremità superiore è per metà appiattita in *b*; un tubo B tagliato in basso a sbieco, portante in alto un intaglio *c* e circondato da un tappo di sughero mobile *d*; un sifone C. L'apparecchio si monta ponendo il sifone nel tubo B in modo che il gomito riposi nell'intaglio *c* e che mentre l'estremità più corta arriva vicino al tappo *d*, quella più lunga esce dal tubo B. I due pezzi sono introdotti nel cilindro A, che è circondato da una tela filtrante eventualmente rinforzata da una rete metallica. Il dispositivo è allora posto in una allunga che in alto si unisce ad un refrigerante verticale o sferico ed in basso ad un pallone contenente il solvente volatile e riscaldato a bagno maria.

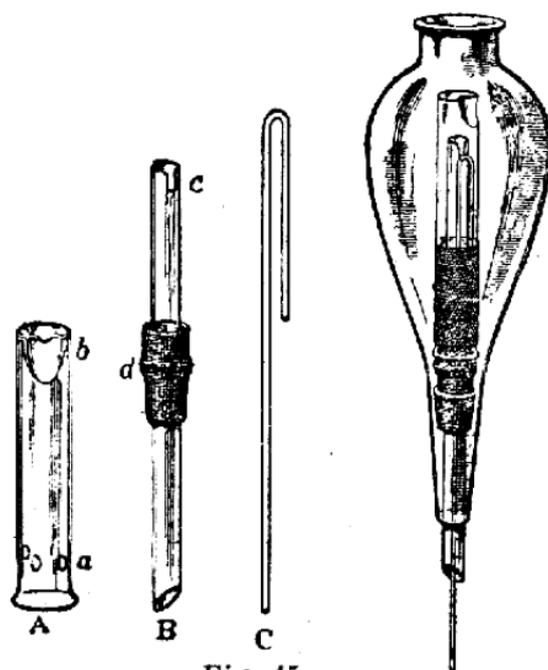


Fig. 45

Estrattore Vigreux

La materia prima da esaurire è posta nell'allungia attorno alla tela od alla rete metallica. Il funzionamento è il seguente: i vapori del solvente salgono nel tubo centrale e si condensano nel refrigerante; il liquido cade sulla materia solida, l'attraversa portando in soluzione i costituenti solubili, filtra attraverso gli orifici *a*, sale nel cilindro sino all'alto di B e poi attraverso il sifone, che vuota il cilindro, ritorna nel pallone. Poiché il solvente condensato che discende dal refrigerante è riscaldato dai vapori che salgono l'estrazione avviene rapidamente. Sopprimendo il sifone l'apparecchio funziona in modo continuo. Facendo variare l'altezza del tubo B nel cilindro A spostando opportunamente il tappo *d* si regola l'altezza del liquido che si raccoglie nell'allungia secondo la quantità di materia che vi è stata introdotta.

Tutti questi estrattori sono di maneggio delicato per la loro fragilità a differenza del dispositivo rappresentato dalla fig. 46 e di facile costruzione.

Si prende un matraccio di capacità adatta e lo si chiude con un tappo attraversato dal refrigerante a ricadere e da un dispositivo di sospensione formato da due anelli metallici sostenuti da un'asta verticale. Introdotto il solvente nel pallone si dispone negli anelli il ditale di carta da filtro contenente la sostanza da estrarre ricoperta da un tampone di bambagia o di lana di vetro. Riscaldando il matraccio su bagno maria, il solvente condensatosi nel refrigerante ricade nel ditale ed esaurisce la sostanza. Poiché in questo apparecchio il ditale è riscaldato dai vapori del solvente l'estrazione si compie rapidamente; dal punto di vista analitico conduce a risultati identici a quelli ottenuti con il normale estrattore Soxhlet.

Estrazione dei liquidi. - Quando il prodotto da estrarre è una miscela liquida omogenea, per isolare uno dei suoi componenti lo si agita con un solvente capace di sciogliere il solo costituente desiderato senza mescolarsi con gli altri. Come

solventi si impiegano a seconda delle condizioni acqua, alcol e più frequentemente etere di petrolio, etere solforico, alcol amilico, cloroformio, acetato di amile, benzene, ecc. Il trattamento si fa in apparecchi particolari, fra cui sono da ricordarsi quelli che seguono: Il più semplice è la così detta « boccia separatrice » di tipo sferico (vedi fig. 47) in cui si introducono il liquido da estrarre ed il solvente; dopo aver chiuso la boccia con il suo tappo si agita forte onde mettere in intimo contatto i due liquidi.

Se il solvente è molto volatile, ad es. l'etere, lo scuotimento determina uno sviluppo di calore e quindi la volatilizzazione di una parte del solvente; la tensione del vapore può provocare l'espulsione improvvisa del tappo e una dispersione dei liquidi. Per evitare questo inconveniente dopo aver agitato per alcuni minuti, si rovescia la boccia in modo che il rubinetto sia in alto e poi aprendolo dolcemente si lascia uscire il vapore. Dopo una buona agitazione si deve lasciare in riposo sospendendo la boccia in un anello fissato ad un sostegno Bunsen, poi quando i due liquidi si sono totalmente separati si fa colare il liquido inferiore aprendo il rubinetto. Si possono avere due casi: se il solvente ha un peso specifico maggiore del liquido da estrarre, ad es. liquido acquoso, solvente cloroformio, il solvente si raccoglie sul fondo della boccia e lo si fa colare raccogliendolo in un recipiente adatto; se invece il solvente è più leggero, come si ha ad es. per un liquido acquoso da estrarre con etere, si fa colare dal rubinetto il liquido acquoso e poi rovesciando la boccia si fa uscire dal collo il solvente. Facendolo colare anch'esso dal tubo a rubinetto lo si torna a mescolare con una parte del liquido aderente alle pareti del tubo o trattenuto in questo per capillarità.

L'estrazione effettuata con questi apparecchi provoca sovente l'emulsione del solvente con il liquido da estrarre; ne deriva che i due liquidi si separano poi molto lentamente e talora non si separano affatto o solo parzialmente. Allo scopo di evitare la formazione delle emulsioni è necessario che l'agitazione non sia troppo energica e imprima ai due liquidi un movimento rotatorio.

Se poi si è prodotta l'emulsione si può distruggerla addizionandola di una sostanza opportuna la cui natura e quantità variano a seconda delle circostanze e vanno dedotte da prove sperimentali. Talora è sufficiente aggiungere una soluzione di sale da cucina, di solfato ammonico, oppure di acqua o di alcol. In altri casi l'emulsione si fa per addizione di una maggior quantità di solvente; non di rado anche un moderato riscaldamento fa scindere l'emulsione. Quando questi mezzi non servono è necessario ricorrere alla centrifugazione.

Praticamente è difficile che il liquido impiegato per l'estrazione abbia un potere solvente elevato verso la sostanza da allontanare, tanto che sia sufficiente un solo trattamento con la limitata quantità di solvente adoperata per esaurire il prodotto iniziale. Invece di impiegare un gran volume di solvente, conviene procedere a parecchie estrazioni successive effettuate sempre con una piccola quantità del liquido solvente; i diversi estratti sono poi riuniti.

In sostituzione delle bocce separatrici si utilizzano vantaggiosamente degli apparecchi a funzionamento automatico detti « perforatori »; in essi il solvente

proveniente da un refrigerante attraversa il liquido da esaurire e ritorna in una boccia riscaldata ove evapora per risalire nel refrigerante, mentre, il liquido estratto, che non deve essere volatile alla temperatura di riscaldamento rimane nella boccia. Questo ciclo continua sino ad estrazione ultimata. L'organo essenziale di questi apparecchi è un corpo di solito cilindrico contenente il liquido che va esaurito e portante un sistema di tubicini destinati a condurre il solvente nel liquido e la soluzione nel recipiente di distillazione; la loro disposizione varia a seconda che il solvente è più leggero del liquido da trattare o viceversa.

Nella fig. 48 è rappresentato il classico perforatore di Fischer; quello indicato con la lettera A si adopera nel caso del solvente più leggero mentre il modello B è adatto all'impiego di un solvente di maggior peso specifico del liquido da estrarre. L'apparecchio si innesta in basso ad un pallone in cui si pone sin dall'inizio un volume adeguato di solvente e poi si riscalda; lo si unisce in alto con un refrigerante verticale o sferico.

L'estrazione automatica con un solvente più pesante si compie anche bene con il semplice perforatore di Capelli. Impiegando un solvente più leggero si ha una buona estrazione anche con l'apparecchio rappresentato nella fig. 50. La tubulatura laterale del pallone da distillare A viene unita a quella di un altro pallone analogo B mediante un piccolo pezzo di tubo di gomma D; il sistema di tubi C è fissato mediante tappi di sughero ai due palloni ed è collegato in alto con il refrigerante verticale. Il liquido da esaurire è posto in B in modo da riempirlo per 4/5; si completa il volume con il solvente, di cui un x eccesso è versato in A. Riscaldandolo i vapori emessi salgono per il tubo ripiegato e vanno nel refrigerante; il solvente condensato scende lungo il tubo verticale, risale in bolle attraverso il liquido privandolo del costituente solubile e ritorna in A per il tubo laterale.

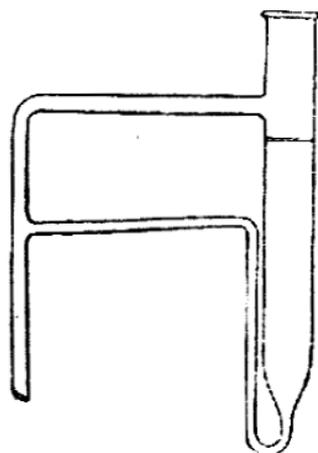


Fig. 49
Perforatore Capelli

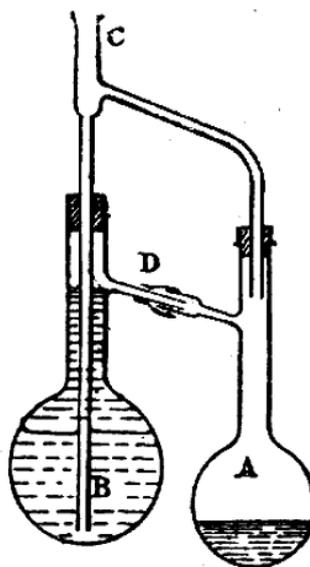


Fig. 50
Perforatore per
solventi leggeri

Estrazione dei gas. - La separazione di un gas da una miscela gassosa si raggiunge quasi sempre nei laboratori chimici procedendo alla eliminazione dei gas estranei con l'obbligare la miscela gassosa a passare attraverso opportune sostanze che li trattengono per soluzione o per fissazione chimica.

È evidente che questi gas estranei debbono essere preventivamente conosciuti onde poter stabilire la natura e la quantità dei reattivi depuranti, i quali debbono trovarsi in costante eccesso.

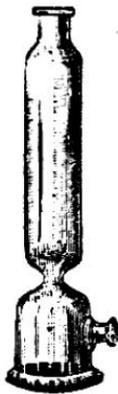


Fig. 51
Colonna di Fresenius

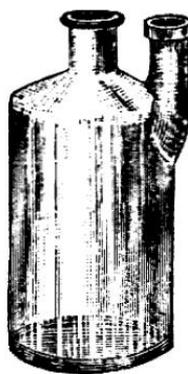


Fig. 52
Boccia di Woulff a 2 colli

Per lo più si impiegano dei liquidi poiché il miglior contatto che praticamente si raggiunge fra un gas ed un liquido assicura una depurazione più rapida e profonda, tanto più se il gas vi gorgoglia in piccole bollicine. I reattivi solidi debbono essere impiegati allo stato di granelli non troppo fini per permettere un regolare passaggio del gas senza venir trascinati dalla corrente gassosa. In qualche caso si fa uso di frammenti di pietra pomice o di fibre di amianto od anche di biglie di terra cotta porosa state impregnate di agente fissatore liquido.

I reattivi solidi sono introdotti nel corpo cilindrico di una « colonna di Fresenius » sostenendoli con un batuffolo di cotone, di lana di vetro o di amianto ed il gas è inviato dal basso o dall'alto della colonna a seconda della sua densità.

Le sostanze reagenti liquide sono invece poste in una boccia di Woulff a due o tre colli oppure nelle « bocce di lavaggio », fra le quali la boccia di Liebig costruibile anche con mezzi di fortuna, la boccia di Drechsel interamente in vetro, ecc. Allo scopo di assicurare un contatto più intimo fra il gas ed il liquido fissatore è bene che il tubo di arrivo del gas porti una serie di piccoli fori da cui il gas effluisce allo stato di piccole bollicine. Si aumenta poi il percorso che esse debbono fare foggiano il tubo adduttore del gas a spirale occupante quasi totalmente l'interno della boccia, come nell'apparecchio di Friedrich. Questo può venir costruito in laboratorio in una forma più semplice avvolgendo ad elica attorno al tubo adduttore del gas di un Drechsel comune una bacchetta di vetro scelta di spessore tale che la generatrice esterna delle spire sfiori la parete interna della boccia. Il gas è così obbligato a salire lungo la spirale e viene quindi a contatto con un maggior volume di liquido. Si può raggiungere lo stesso scopo anche riempiendo la boccia di lavaggio, prima della introduzione del liquido fissatore,

di perline di vetro o di porcellana.

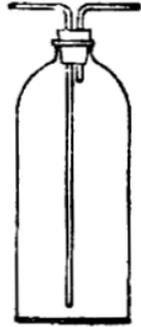


Fig. 53
Boccia di Liebig

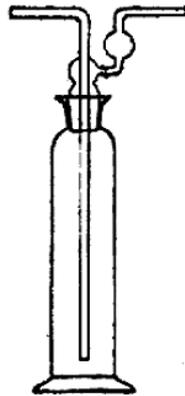


Fig. 54
Boccia di Drechsel

VIII DECOLORAZIONE

Generalità. - Nella preparazione dei prodotti chimici e principalmente delle sostanze organiche tanto naturali che sintetiche succede sovente che il prodotto sia accompagnato da sostanze estranee colorate; poiché il prodotto deve essere ottenuto allo stato puro ed incolore lo si deve assoggettare ad un trattamento di decolorazione atto ad allontanare le impurezze colorate. La decolorazione si raggiunge per via chimica o per via fisica, vale a dire facendo intervenire degli agenti che trasformano per reazione chimica le sostanze colorate in prodotti incolore oppure le fissano per un fenomeno di adsorzione. In entrambi i casi si richiede anzitutto che il prodotto da decolorare si trovi allo stato liquido (se è solido se ne prepara una soluzione), poi che il decolorante sia incapace di alterare comunque la natura della sostanza da ottenere e che sia facilmente ed integralmente eliminabile quando l'effetto di decolorazione sia stato raggiunto.

I decoloranti chimici, che trovano larga applicazione nell'industria chimica, sono poco usati nei laboratori non essendo sempre agevole separarne l'eccesso ed allontanare i prodotti derivanti dalla loro decomposizione, Tali decoloranti, come è noto, agiscono sui composti colorati per riduzione o per ossidazione; in generale i reattivi ossidanti sono più energici dei riducenti, ma appunto per la loro maggior attività chimica provocano sovente un'alterazione della sostanze da decolorare. Tra gli agenti riduttori sono da ricordare l'anidride solforosa e l'idrosolfito di sodio, sostituito talvolta dal solfosilato di sodio; tra quelli che agiscono per ossidazione, il cloro, gli ipocloriti, l'acqua ossigenata, la miscela solfocromica (bicromato potassico e acido solforico), la miscela solfomanganica (permanganato di potassio e acido solforico). Non è possibile indicare a priori quale di essi debba venir adoperato ed in quali condizioni; soltanto le prove sperimentali eseguite su una piccola quantità del prodotto da decolorare forniscono gli elementi per il giudizio.

Per questi motivi nei laboratori chimici si preferisce ricorrere alla decolorazione per via fisica, nella quale si fanno intervenire prodotti solidi caratterizzati da un elevato potere adsorbente verso le sostanze colorate. È evidente che tali prodotti non debbono soltanto presentare questo potere con il massimo valore, ma essere altresì incapaci di adsorbire la sostanza da decolorare onde non aver perdite. Purtroppo l'ultima condizione non si verifica sempre nella pratica.

Il decolorante fisico più usato è il carbone allo stato microporoso, vale a dire il carbone animale (nero di ossa lavato con acido cloridrico, nero di sangue) ed il carbone vegetale attivato di cui esistono in commercio numerosi tipi. Tutti deb-

bono presentarsi allo stato granulare; la polvere molto fina è senza dubbio dotata di maggior attività, ma può passare attraverso il filtro assieme alla sostanza decolorata ed inquinare oppure ostruire i pori del filtro e rendere difficile il passaggio del liquido. La quantità di carbone decolorante da usarsi è sempre piccola e dipende dalla intensità di colorazione della soluzione; non essendo possibile determinarla mentre è opportuno evitare una eccessiva adsorzione della sostanza che interessa avere allo stato incolore, ne è consigliabile l'aggiunta in quantità crescenti a seconda delle necessità. Il trattamento si fa a caldo procedendo nel modo seguente: se la sostanza da trattare non si trova già allo stato di soluzione, ma è solida o liquida la si scioglie in un solvente appropriato, la si aggiunge di un pizzico di carbone decolorante, si agita bene, si riscalda moderatamente e poi si lascia in riposo; se il liquido sovrastante il deposito di carbone appare ancora colorato si continua ad agitare ed a riscaldare elevando la temperatura sino a raggiungere l'ebollizione; eventualmente si aggiunge una nuova quantità di carbone. Alla fine si filtra e si recupera la sostanza disciolta per cristallizzazione o per evaporazione sino a secchezza.

Quando la sostanza è portata in soluzione mediante un solvente non miscibile con l'acqua, il carbone decolorante deve essere preventivamente essiccato per riscaldamento in una capsula su bagno maria od in stufa. Non è prudente decolorare con carbone animale le sostanze facilmente ossidabili poiché esso catalizza le reazioni di ossidazione e quindi facilita la fissazione dell'ossigeno atmosferico; occorrendo il trattamento dovrà essere effettuato in ambiente di gas inerte (azoto, anidride carbonica).

IX PRECIPITAZIONE

Generalità. - Con questo nome si indica l'operazione che permette di isolare allo stato solido una sostanza dall'ambiente liquido nel quale è generata o si trova disciolta; in questo secondo caso a differenza di quanto avviene nella cristallizzazione, la separazione allo stato solido si compie in tempo notevolmente minore. La sostanza che si depone viene generalmente chiamata «precipitato», anche se per il suo peso specifico più piccolo non si porta sul fondo del recipiente, ma galleggia sul liquido. Essa può assumere la struttura cristallina oppure presentarsi come polvere amorfa, in fiocchi, in grumi od anche allo stato gelatinoso e ciò a seconda della sua natura e delle condizioni in cui si compie la precipitazione. Così ad es. il carbonato di calcio ottenuto precipitando a freddo una soluzione di carbonato sodico con una di cloruro di calcio è voluminoso ed amorfo, ma se la precipitazione è effettuata a caldo assume la struttura cristallina ed un aspetto polveroso. Per quanto è possibile si cerca di ottenere il precipitato con questa ultima struttura, la quale rende facile la filtrazione ed il lavaggio del precipitato.

Esistono tre procedimenti generali per determinare la precipitazione: modificando la natura del solvente si ha la precipitazione fisica; coagulando la soluzione di un colloide si fa la precipitazione colloidale o flocculazione; provocando infine una reazione chimica che conduce alla formazione della sostanza desiderata insolubile nel mezzo liquido in cui prende origine si ha la precipitazione chimica.

Precipitazione fisica. - Viene realizzata aggiungendo alla soluzione della sostanza un liquido miscibile con il solvente ma incapace di tenere in soluzione la sostanza, per cui questa è obbligata a separarsi senza alterare la sua natura chimica. Così ad es. se ad una soluzione acquosa di solfato di calcio si aggiunge dell'alcol, il solfato di calcio precipita essendo insolubile nell'alcol anche diluito. Dalle soluzioni in alcol, cloroformio, acetone, benzene, ecc. molte sostanze organiche precipitano per addizione di etere, di ligroina.

Quando il solvente è rappresentato da acqua si può determinare la separazione della sostanza addizionando la soluzione di un sale solubile, incapace di reagire con la sostanza disciolta ma suscettibile di abbassarne il grado di solubilità; anche in questo caso cambia la natura del solvente non più costituito da acqua ma dalla soluzione del sale aggiunto. Il cloruro di sodio è molto adoperato a tale scopo; viene qualche volta sostituito da cloruro potassico, solfato di ammonio o da solfato di magnesio.

Flocculazione. - La precipitazione colloidale viene chiamata comunemente flocculazione o coagulazione (1) e consiste in una diminuzione del grado di di-

spersione di una soluzione colloidale che conduce alla riunione delle micelle in particelle macroscopiche, le quali possono riunirsi in grumi oppure in una massa gelatinosa (gelo). In realtà la flocculazione è la conseguenza della riunione delle micelle dei colloidali sospensoidi (liofobi) in cui la fase solida è dispersa in una fase liquida, mentre la coagulazione consiste nella separazione delle micelle di un colloidale emulsoide (idrofilo) in cui si ha una fase liquida dispersa in una fase egualmente liquida. La separazione della sostanza dalla sua soluzione colloidale può essere ottenuta per riscaldamento (caso tipico è la coagulazione a 60-70° del bianco d'ovo, idrosoluzione colloidale di ovoalbumina), per addizione di un elettrolito o di un colloidale i cui ioni o le cui micelle hanno una carica elettrica opposta (ad es. la flocculazione della idrosola del verde diretto elettronegativo per addizione di verde brillante, le cui micelle sono cariche elettropositivamente) od ancora per addizione di una determinata sostanza acida, basica o salina (ad es. la coagulazione della caseina per aggiunta al latte di acido cloridrico o solforico, ecc.). La separazione dei saponi di sodio e di molti coloranti dalle loro soluzioni acquose provocata dall'addizione di sale da cucina, in qualche caso sostituibile da cloruro potassico, deve essere considerata come una precipitazione colloidale.

Questo procedimento è applicato anche nell'industria. Il cloruro di sodio si aggiunge allo stato di soluzione satura oppure sotto la forma solida finemente macinata, agitando sino a che si è totalmente disciolto; va introdotto poco a poco evitando un'aggiunta troppo rapida e copiosa altrimenti succede che la sostanza si separi in grumi di filtrazione e di lavaggio difficile. La quantità necessaria di sale non può essere stabilita a priori dipendendo da troppi fattori variabili; essa deve determinare la precipitazione totale della sostanza dispersa senza trovarsi in eccesso per non depositarsi assieme a questa. Se la sostanza è colorata mentre il liquido da cui si separa è incolore il controllo riesce facile: dopo ciascuna porzione di sale aggiunta si depone una goccia della soluzione sopra un foglio di carta da filtro e si osserva se attorno ad essa si forma un'aureola colorata, indizio che la sostanza di questa colorazione si trova ancora presente nella soluzione.

Precipitazione chimica. - Molte reazioni conducono alla formazione di un prodotto che per la sua insolubilità si depone allo stato solido separandosi dalle sostanze reagenti e da quelle che contemporaneamente hanno preso origine. Può accadere che quest'ultime manchino, come avviene quando si fa reagire nelle proporzioni stechiometriche una soluzione di solfato di argento con una di cloruro di bario; si formano infatti cloruro di argento e solfato di bario entrambi insolubili in acqua.

Poiché la precipitazione è sempre preceduta dalla soprasaturazione della soluzione del composto che poi si separa, è utile favorirla turbando lo stato di equilibrio con l'agitazione; talora, come nella precipitazione del fosfato magnesico ammonico, la si facilita strofinando le pareti del recipiente con un agitatore di vetro. La temperatura, accelerando la velocità della reazione, favorisce la formazione dei precipitati; non si riscalda però quando la sostanza è alquanto solubile a caldo. I precipitati che si presentano in particelle molto piccole e sono

quindi di cattiva filtrazione, possono essere trasformati in particelle di dimensioni maggiori se vengono prodotti a caldo oppure se si lasciano «digerire» nel liquido in cui si sono formati, il che si raggiunge tenendo a caldo per qualche tempo il precipitato prima di filtrarlo.

I reattivi precipitanti vanno scelti fra quelli capaci di trasformare la sostanza in soluzione nel composto caratterizzato dalla maggior insolubilità e non suscettibile di agire successivamente su di esso. Così gli idrossidi di potassio, di sodio e di ammonio provocano tutti nella soluzione di un sale di alluminio la precipitazione dell'idrossido di alluminio, ma si deve preferire l'idrossido di ammonio perché la precipitazione dell'idrossido di alluminio è assai più completa che con gli altri due idrossidi alcalini.

Il reattivo precipitante deve venir impiegato in leggero eccesso, salvo nei casi in cui tale eccesso può reagire sul precipitato determinandone la trasformazione in un composto solubile, come succede quando si aggiunge del cianuro di potassio ad una soluzione di nitrato di argento; il cianuro di argento che precipita reagisce con l'eccesso di cianuro alcalino formando l'argentocianuro potassico molto solubile. Si dice che si ha « eccesso » di reattivo quando la quantità aggiunta è superiore a quella richiesta dal calcolo stechiometrico per precipitare tutta la sostanza presente; se per es. si ha una soluzione di nitrato di argento la quale richieda per la totale precipitazione del cloruro di argento, 10 cm^3 di una soluzione di cloruro di sodio, si dirà che si è adoperato un eccesso di reattivo se viene aggiunto in volume superiore a 10 cm^3 . Praticamente si controlla se il reattivo precipitante è stato aggiunto in quantità sufficiente filtrando una parte della soluzione ed osservando se nel filtrato il reattivo non provoca più alcuna precipitazione. Torna utile in ogni caso conoscere la concentrazione delle soluzioni reattive e quindi adoperare i reattivi in soluzioni normali o più concentrate (doppio, trinormali) oppure più diluite (semi, decinormali, ecc.).

La precipitazione chimica si fa avvenire nei bicchieri o nelle capsule, da cui si esporta in seguito tutta la sostanza precipitata più facilmente che dai palloni, dai matracci o dalle beute di Erlenmeyer.

X. CRISTALLIZZAZIONE

Generalità. - È noto che quando si raffredda lentamente un liquido fuso o soprafuso in modo che gli atomi o le molecole siano libere di subire le forze di coesione e di orientamento, la sostanza solidifica prendendo una forma poliedrica propria caratterizzata da un comportamento anisotropo e da un punto di fusione definito e costante. Se il raffreddamento è rapido o se la mobilità delle particelle è limitata ad es. da una viscosità elevata, la sostanza assume bensì lo stato solido, ma si presenta amorfa e sovente nello stato vetroso, il quale oltre ad essere isotropo come il liquido da cui proviene, non possiede un punto di fusione determinato: sotto l'azione del calore passa poco a poco, senza discontinuità, allo stato liquido. La sostanza vetrosa lasciata a temperatura elevata prossima al suo punto di rammollimento, tende più o meno lentamente ad assumere la forma cristallina, che è la forma più stabile; si dice che la sostanza vetrosa « devetrifica ».

La cristallizzazione è una operazione assai applicata nella preparazione dei prodotti chimici. La si compie non solo per averli nello stato di cristalli caratterizzati, come fu detto, da un punto di fusione definito, ma anche per separarli da altre sostanze con cui si trovano mescolate e costituisce quindi un buon mezzo di purificazione. Attraverso la cristallizzazione si riesce poi ad ottenere un certo numero di composti che esistono solo allo stato di cristalli, ad es. i sali doppi.

I procedimenti che permettono di ottenere questo stato fisico della materia non si basano soltanto sopra il graduale raffreddamento di un liquido fuso, ma utilizzano anche la sublimazione oppure la lenta deposizione della sostanza disciolta contenuta in una soluzione portata allo stato saturo o soprasaturo; è quest'ultimo il metodo più applicato.

Cristallizzazione per fusione. - Il raffreddamento di un liquido fuso conduce per lo più ad una struttura cripto o microcristallina, ma con opportuni accorgimenti si riesce ad ottenere dei cristalli voluminosi e regolarmente formati. Così raffreddando molto lentamente l'antimonio, il bismuto, lo zolfo, ecc. si ottengono dei cristalli di rilevanti dimensioni, i quali si producono meglio quando si opera con notevole quantità del prodotto; in questo caso a rallentare il raffreddamento interviene l'alta quantità di calore posseduta dalla massa fusa e che si libera nella solidificazione. Se la fusione è fatta in un crogiolo di terra cotta di spessore non troppo piccolo, la cattiva conducibilità termica dell'argilla è sufficiente in molti casi ad impedire la caduta rapida della temperatura, tanto più se si tiene il crogiolo chiuso oppure se lo si circonda di materiale coibente, quale la sabbia silicea asciutta e calda. Talora è conveniente l'aggiunta di alcune sostanze che agiscono

probabilmente da termoregolatori e favoriscono la formazione dei cristalli.

Certe sostanze assumono con facilità lo stato di sovraraffusione e possono essere portate al di sotto del punto di solidificazione continuando a rimanere liquide. Lo stato metastabile assunto viene turbato dall'agitazione o per introduzione di uno o più cristallini della medesima sostanza ritirata dal commercio od ottenuta in precedenza od anche di un'altra purché cristallizzante nello stesso sistema cristallino e nella identica forma poliedrica. Questi cristallini funzionano da «germe» e da essi si inizia la cristallizzazione della sostanza sovraraffusa sino a determinare la solidificazione di tutta la massa liquida. Un altro mezzo atto a far cristallizzare un liquido sovraraffuso consiste nel tenerlo per qualche tempo ad una temperatura vicina al suo punto di solidificazione. In certi casi però è vantaggioso raffreddare a lungo con ghiaccio od una miscela frigorifera; questo procedimento è applicato sovente per alcuni prodotti organici che alla temperatura ordinaria sono sovraraffusi in un liquido oleoso di elevata viscosità.

Cristallizzazione per sublimazione. - Quando sotto l'azione del calore una sostanza solida si trasforma direttamente in vapore e questo per raffreddamento si condensa senz'altro allo stato solido si ha una «sublimazione»; il prodotto condensato, che si indica con il nome di «sublimato» si presenta in cristalli. La sublimazione costituisce un procedimento di cristallizzazione che presenta notevoli vantaggi; è applicabile a grandi od a piccole quantità di prodotto e permette di separare la sostanza sublimabile da quelle che nelle stesse condizioni di temperatura non passano allo stato di vapore.

Poiché il passaggio dallo stato solido a quello gassoso avviene ad una temperatura inferiore al punto di ebollizione la sublimazione va considerata come una evaporazione, per cui la produzione dei vapori essendo soltanto superficiale è utile accrescere la superficie evaporante, ciò che si ottiene polverizzando la sostanza e distribuendola in strato piuttosto esteso. La sublimazione è però un procedimento poco rapido; infatti compendosi in un recipiente chiuso lo strato di vapore che si forma sopra la sostanza riscaldata si diffonde lentamente nello spazio circostante e con la sua tensione rallenta il passaggio di nuove molecole allo stato di gas. La si accelera operando a pressione ridotta o nel vuoto molto spinto od anche inviando sulla sostanza riscaldata una corrente di gas inerte, la quale trascina con sé il vapore man mano che si forma portandolo in una zona fredda ove si condensa. La sublimazione a pressione ridotta od in corrente gassosa è vantaggiosa quando la sostanza da sublimare si decompone a temperatura elevata o quando le altre sostanze presenti che non debbono volatilizzarsi si decompongono inquinando il prodotto.

A seconda delle condizioni in cui avviene il raffreddamento dei vapori il sublimato può presentarsi in cristalli minuti oppure in fiocchi cristallini, voluminosi, leggeri; questi ultimi si ottengono per lo più provocando il rapido raffreddamento dei vapori.

Nella tecnica di laboratorio la sublimazione di una sostanza alla pressione

ordinaria si compie in un crogiolo od in una capsula di porcellana a cui si sovrappone un cono di carta resistente, unendolo ai bordi del recipiente mediante listarelle di carta incollata; oltre a mantenere fermo il cono esse chiudono l'insieme opponendosi all'uscita dei vapori. Riscaldando il recipiente a fiamma diretta o a bagno, i vapori emessi dalla sostanza si spandono nell'interno del cono e si condensano sulle pareti di questo. Ricoprendo la bocca del crogiolo o la capsula con un foglio di carta da filtro opportunamente tagliato, prima di collocare il cono di carta, si evita che i cristalli sublimati ricadono nel recipiente ed anche che particelle solide dei prodotti non volatilizzati siano proiettate con il vapore nel cono in conseguenza di un crepitio della massa riscaldata.

Se si dispone di una piccola quantità di sostanza si impiegano semplicemente due capsuline di vetro o di porcellana, preferibilmente senza beccuccio o due vetri da orologio, che si sovrappongono in senso inverso, fissandoli con un anello di carta incollata o con un anello metallico. Si può mantenere fredda la capsulina superiore versando su di essa goccia a goccia dell'acqua, dell'alcol od un solvente facilmente evaporabile ma non infiammabile, ad es. tetracloruro di carbonio, cloroformio. Anche in questo caso è opportuno interporre un foglio di carta da filtro fra la capsulina inferiore e quella rovesciata. Questa può venir sostituita in qualche caso da un imbuto di vetro avente un diametro adatto ed il cui tubo si chiude con un po' di ovatta per impedire l'uscita dei vapori.

La sublimazione si fa altresì avvenire in due tubi da saggi o in due palloni collegati fra loro mediante un corto e grosso tubo di vetro; in uno dei recipienti si riscalda il prodotto da sublimare, nell'altro che si tiene freddo, si condensano i vapori. Il dispositivo si adatta con facilità alla sublimazione a pressione ridotta e a quella in corrente gasosa, senza dover ricorrere ad apparecchi speciali, ad es. all'apparecchio di Rüber.

Cristallizzazione dalle soluzioni. - Come abbiamo detto nelle prime linee di questo capitolo è il procedimento più applicato per ottenere una data sostanza allo stato cristallino, separandola eventualmente da altre di maggior solubilità. Se la sostanza si trova già allo stato solido ma non si presenta in cristalli o se deve essere privata delle impurità più solubili, la si scioglie in un solvente idoneo in modo da avere una soluzione soprasatura a freddo od a caldo, da cui l'eccesso di sostanza disciolta si separa assumendo la forma di cristalli più o meno voluminosi e regolari se la deposizione avviene lentamente. In una soluzione soprasatura a caldo, per raffreddamento alla temperatura ordinaria, è maggiore la quantità di cristalli che si raccolgono, salvo quando la sostanza è più solubile a bassa temperatura che a caldo. È però necessario evitare una soprasaturazione eccessiva, altrimenti la sostanza si separa troppo rapidamente in cristalli minuti irregolari.

Se la soluzione della sostanza proviene da manipolazioni precedenti e non è sufficientemente satura la si concentra sino a raggiungere lo stato di saturazione, il quale corrisponde ad un dato valore del peso specifico; questo si misura con un densimetro od un aerometro immergendolo nella soluzione bollente. La concen-

trazione si spinge talora sino alla formazione di una pellicola solida superficiale, che appare più visibile soffiando dolcemente sulla superficie del liquido. Non essendo possibile concentrare la soluzione per riscaldamento, ad es. quando la sostanza non sopporta l'azione del calore, si elimina l'eccesso di solvente per concentrazione nel vuoto oppure per lenta evaporazione alla temperatura ordinaria, la quale può essere effettuata in un essiccatore.

La tabella seguente dà il peso specifico espresso in gradi Baumé più conveniente per la cristallizzazione delle soluzioni acquose di alcuni prodotti; si tenga presente che esso va aumentato o diminuito di 1-2° Bé., secondo che la temperatura dell'ambiente è maggiore o minore di quella ordinaria (15-20°):

Sostanza	Gradi BÈ.	Sostanza	Gradi BÈ.
Acetato di ammonio	14°	Ferrocianuro di potassio	38°
» » piombo	42°	Fosfato di ammonio	35°
» » sodio	22°	» bisodico	20°
Acido borico	6°	» sodico-ainmonico	17°
» ossalico	12°	Ioduro potassico	64°
» tartarico	35°	Nitrato di ammonio	30°
Allume di ammonio	20°	» » bario	18°
» potassico	20°	» » calcio	55°
Bicromato di potassio	38°	» » cobalto	50°
Borace	24°	» » piombo	50°
Bromuro di potassio	40°	» » potassio	28°
» » sodio	55°	» » sodio	40°
Carbonato sodico	28°	Permanganato potassico	25°
Clorato di potassio	22°	Solfato di alluminio	25°
» » sodio	43°	» » ammonio	28°
Cloruro di ammonio	12°	» ferroso	32°
» » bario	35°	» di magnesio	40°
» » calcio	40°	» » manganese	44°
» » cobalto	41°	» » nichel	40°
» ferroso	50°	» » potassio	15°
» di magnesio	35°	» » rame	30°
» » manganese	47°	» » sodio	30°
» » nichel	50°	» » zinco	45°
» » potassio	25°	Solfito di sodio	25°
» » rame	45°	Solfuro di sodio	30°
» stannoso	75°	Tartrato neutro di potassio	38°
Cromato di potassio	38°	» sodico potassico	36°
Ferricianuro di potassio	31°	Tiosolfato sodico	40°

Una influenza notevole sulla formazione dei cristalli ha la natura del solvente.

Quello ideale dovrebbe a caldo, in vicinanza del suo punto di ebollizione, sciogliere il massimo di sostanza mentre a freddo il coefficiente di solubilità dovrebbe essere zero od assai prossimo a questo valore. Ma a parte il fatto che queste condizioni non si verificano nella pratica, l'esperienza insegna che il solvente atto a fornire i cristalli più regolari non è sempre quello dotato di maggior capacità solvente. Solo le prove sperimentali possono indicare quale sia per la data sostanza il prodotto più idoneo. L'acqua è senza dubbio il solvente più usato, ma si ricorre anche, particolarmente per i composti organici, all'alcol, alla ligroina. al cloroformio. all'etere, all'acetone, all'acido acetico glaciale, all'acetato di etile e, quando la sostanza si scioglie soltanto nei liquidi bollenti ad alta temperatura, al nitrobenzene, all'anilina, al benzoato di etile, ecc. Vantaggiose in molti casi sono le miscele di solventi.

Frequentemente succede che il liquido sia trattenuto dalla sostanza cristallizzata e faccia parte integrale della molecola. È noto infatti che molte sostanze minerali ed organiche cristallizzano dalle loro soluzioni acquose assieme ad una certa quantità di acqua, la quale costituisce la così detta «acqua di cristallizzazione»; ma anche altri solventi si comportano in modo analogo, in particolare l'alcol e così il cloruro di calcio cristallizza dalla soluzione acquosa con 6 molecole di acqua, dalla soluzione alcolica con 4 molecole di alcol. La quantità di solvente fissata dipende dalle condizioni di cristallizzazione e soprattutto dalla temperatura; così il solfato di magnesio che cristallizza alla temperatura ordinaria trattiene 7 molecole di acqua, mentre quello che si depone ad una temperatura di 30° si presenta cristallizzato con 6 molecole di acqua ed i cristalli non hanno più la forma di prismi rombici bensì di ottaedri tetragonali. La temperatura esercita quindi una certa influenza sulla forma cristallina.

Lo sostanze che si trovano associate a quelle che cristallizzano possono funzionare da agenti perturbatori oppure favorevoli alla formazione di cristalli regolari e voluminosi; in qualche caso modificano la forma cristallina. Ad es. l'acido solforico in piccola quantità (2-4 %) rende più rapida la cristallizzazione del solfato di rame, mentre in proporzione maggiore la rallenta ed anche la impedisce; limitate percentuali di solfato sodico facilitano la formazione dei grossi cristalli di carbonato sodico; l'allume ordinario che cristallizza normalmente in ottaedri, si separa in cubi se la soluzione satura è addizionata di potassa caustica, in dodecaedri se essa contiene dell'acido cloridrico; il cloruro di sodio cristallizza dall'acqua in cubi a tremie, dalle soluzioni acquose di urea in ottaedri.

Alcune soluzioni, ad es. quelle di carbonato sodico, di cloruro ed altri sali di ammonio, tendono a salire lungo le pareti del cristallizzatore e ricadendo all'esterno vi depositano un primo strato cristallino, sul quale salgono per capillarità nuove porzioni della soluzione; ne deriva che i cristalli finiscono per uscire dal recipiente. Ingrassando molto leggermente con olio o con vaselina le pareti del cristallizzatore poco sopra il livello del liquido si previene questo inconveniente.

Gli apparecchi usati in laboratorio per la cristallizzazione sono le capsule o

meglio dei vasi cilindrici di vetro a bordo basso detti « cristallizzatori »; si adoperano anche dei comuni bicchieri e talvolta dei matracci. Questi ultimi sono da preferirsi quando si fanno cristallizzare delle soluzioni preparate con solventi volatili; infatti nei comuni cristallizzatori a larga superficie l'evaporazione del solvente volatile è troppo rapida e non permette di ottenere dei cristalli regolari, ben sviluppati. Introdotta la soluzione portata alla concentrazione opportuna nel recipiente prescelto, lo si ricopre con un foglio di carta da filtro (i matracci si chiudono con uno zaffo di bambagia) e si lascia in riposo a temperatura per quanto possibile poco variabile. Iniziatasi la formazione dei primi cristalli, essi aumentano poco a poco di numero e di volume sviluppando le loro faccette, tanto più regolarmente se, come fu detto, la soluzione non è eccessivamente soprassatura e si raffredda molto lentamente in condizioni di riposo perfetto. A cristallizzazione terminata si fa scolare l'« acqua madre », che è una soluzione satura a freddo della sostanza cristallizzata e nella quale si trovano le sostanze più solubili eventualmente presenti nella soluzione primitiva. Per ulteriore concentrazione seguita da raffreddamento l'acqua madre fornisce una nuova quantità di cristalli, ma essi sono meno puri dei precedenti, trattenendo una parte delle sostanze estranee. Quando i cristalli aderiscono al fondo del recipiente per staccarli senza romperli è sufficiente immergere il cristallizzatore per qualche tempo in un bagno di acqua calda; la differente dilatazione termica provoca il distacco della massa cristallina che si può allora far uscire dal recipiente.

Se la cristallizzazione non si produce a causa della presenza di prodotti perturbatori è necessario eliminarli per precipitazione oppure per soluzione selettiva dell'intero prodotto solido recuperato dalla soluzione per evaporazione sino a secchezza; è però necessario conoscere la natura delle sostanze che si debbono allontanare per impiegare i reattivi precipitanti od i solventi adatti. Può succedere che, anche per soluzioni di purezza elevata, il raffreddamento non determini alcuna formazione di cristalli; ciò avviene quando la soluzione possiede un'alta viscosità o quando il raffreddamento è così rapido da provocare nel liquido la perdita della fluidità indispensabile perché le molecole della sostanza disciolta sentano l'influenza delle forze di coesione e di orientamento e quindi si raggruppino in cristalli. In questo caso è sufficiente agitare la soluzione mentre si raffredda, oppure strofinare con un bastoncino di vetro le pareti del recipiente o raffreddare molto lentamente e a lungo od ancora innescare la cristallizzazione introducendo nella soluzione, anche a più riprese, alcuni cristallini della sostanza disciolta; essi funzionano da « germi » e non solo crescono di volume ma provocano ben presto la formazione di altri cristalli.

Quando interessa avere dei cristalli piuttosto grandi e regolarmente formati è necessario impiegare delle soluzioni non troppo soprassature, lasciarle in riposo in un locale non arieggiato ed avere cura che il raffreddamento sia molto lento e graduale. A tale scopo si circonda il cristallizzatore con del materiale coibente: stracci di lana, polvere di sughero, segatura di legna secca, ecc. oppure si colloca il recipiente in una stufa munita di termo- regolatore e si diminuisce poco a poco

il riscaldamento. Servono anche bene le ben note « cassette di cottura » impiegate nella economia domestica, in cui si colloca il cristallizzatore contenente la soluzione calda; la dispersione del calore in queste cassette richiede in generale molte ore durante le quali la sostanza disciolta ha tempo di separarsi in cristalli voluminosi. Si può anche porre orizzontalmente sul cristallizzatore, appoggiandolo sui bordi, un agitatore di vetro portante sospeso un filo di cotone che giunga sino al fondo del liquido; i cristalli si depongono sul filo e crescono poco a poco sviluppando regolarmente le loro facce. Un procedimento che in molti casi conduce a buoni risultati è il seguente: iniziata la deposizione dei primi cristalli si ritirano quelli meglio formati, si pongono in un altro recipiente e si ricoprono con l'acqua madre; se altri cristalli si formano accanto ai primi si tolgono questi ultimi e si collocano in un altro vaso ricoprendoli con la nuova soluzione madre. Si ripete l'operazione sino a che i cristalli sono sufficientemente grandi.

Volendo invece ottenere dei cristalli minuti si ricorre alla «cristallizzazione turbata». La soluzione soprassatura è raffreddata rapidamente immergendo il cristallizzatore in un bagno di acqua fredda o di ghiaccio pesto e contemporaneamente viene mantenuta in agitazione sino al termine della separazione dei cristalli. Se la sostanza cristallizzabile è insolubile o quasi nell'acqua fredda si può anche versare la soluzione calda sopra del ghiaccio pesto, sempre agitando forte; si procede ad es. in questo modo quando si vuole ottenere il cloridrato di benzidina allo stato di poltiglia finemente cristallina, la quale si diazota con maggior facilità dello stesso composto ridotto in polvere. I cristalli minuti occludono sempre, rispetto a quelli voluminosi, una minor quantità di acqua madre ed in conseguenza di sostanze estranee. La cristallizzazione turbata costituisce quindi un buon mezzo di purificazione, tanto più se si ha l'avvertenza di non partire da soluzioni eccessivamente concentrate; altrimenti la cristallizzazione si compie con soverchia rapidità e conduce ad una massa cristallina poltigliacea che trattiene molta acqua madre. Se ciò arriva non rimane che a sciogliere nuovamente i cristalli in una quantità adeguata di solvente in modo da portare la concentrazione al valore voluto.

Cristallizzazione frazionata. - La cristallizzazione ordinaria costituisce già un frazionamento poiché mentre il composto principale si separa in cristalli, le sostanze estranee rimangono nelle acque madri. Ma quando la soluzione contiene parecchi composti in proporzione quasi eguali, quando essi hanno dei coefficienti di solubilità molto vicini, per ottenere uno di essi allo stato puro è necessario impiegare il metodo della cristallizzazione raccogliendo separatamente le diverse frazioni che si depongono tanto dalla soluzione diretta quanto dalle acque madri riconcentrate, riportarle in soluzione e tornando a far cristallizzare. In questo modo, poiché la sostanza meno solubile è la prima a cristallizzare mentre quelle aventi una solubilità maggiore tendono a rimanere nell'acqua madre, si riesce poco a poco ad ottenere il costituente meno solubile o più solubile con un tenore sempre più piccolo in altre sostanze sino a raggiungere la sua purezza completa.

Lo stesso avviene se le sostanze da separare hanno presso a poco regnai coefficiente di solubilità ma una di esse prevale sulle altre; cristallizza infatti per la prima quella che si trova in maggior proporzione. Bisogna però aver cura di raccogliere da parte i primi cristalli che si depongono, i quali verranno nuovamente disciolti o fatti cristallizzare con l'identica norma.

Poiché il coefficiente di solubilità delle sostanze varia con la natura del solvente si comprende come sia opportuno in molti casi cambiare il solvente per meglio differenziare il grado di solubilità. Torna vantaggioso anche far passare le sostanze disciolte da uno stato di combinazione salina ad un altro in cui si abbia una differenziazione più accentuata dei coefficienti di solubilità, ed infatti ad es. la separazione del radio dal bario si compie più facilmente se invece dei cloruri si impiegano i bromuri dei due elementi, poiché il bromuro di radio è meno solubile nell'acqua del corrispondente sale di bario.

Comunque la cristallizzazione frazionata è sempre un procedimento delicato e lungo.

XI FILTRAZIONE

Generalità. - La separazione dei precipitati dalle soluzioni in cui si sono formati o comunque l'eliminazione delle particelle solide sospese in un liquido, si raggiunge per filtrazione, vale a dire per passaggio attraverso un materiale poroso (filtro), il quale trattiene i costituenti solidi lasciando effluire il liquido limpido. A seconda delle dimensioni delle particelle solide sospese, le quali possono andare da quelle delle micelle colloidali a quelle dei precipitati fioccosi o grumosi ed a seconda del loro peso specifico, la filtrazione può essere preceduta dalla decantazione o dalla chiarificazione; in qualche caso la si sostituisce con la centrifugazione. Esaminiamo nelle pagine che seguono queste diverse operazioni.

Decantazione. - Quando le particelle solide sospese in un liquido hanno dimensioni macroscopiche ed un peso specifico assai più grande di quello del liquido e questo non possiede una viscosità elevata, si riesce a separarle mediante la decantazione. Non è possibile però allontanare tutta la parte liquida per cui la decantazione deve essere completata con la filtrazione, di cui costituisce quindi una operazione preliminare; la filtrazione è però resa più spedita tanto più se il volume del liquido all'inizio era rilevante.

A tale scopo si lascia in riposo il liquido da decantare sino a che tutte le particelle solide si sono raccolte sul fondo del recipiente ed il liquido sovrastante appare limpido; inclinando in seguito il recipiente, senza scuoterlo, si fa allora colare la parte liquida.

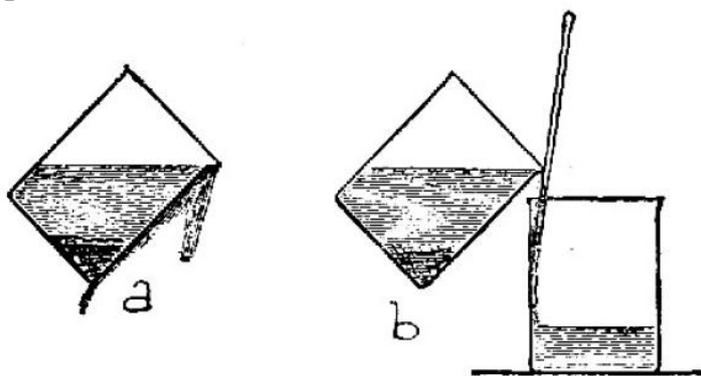


Fig. 55.

Decantazione

in *a* decantazione mal eseguita, in *b* decantazione regolare

Onde evitare che essa coli lungo la parte esterna del vaso si fa scendere il liquido lungo un bastoncino di vetro appoggiato sull'orlo del recipiente e tenuto quasi perpendicolarmente a contatto della parete del vaso destinato a raccogliere il li-

quido. Per impedire perdite del prodotto solido si può versare il liquido decantato sul filtro che sarà adoperato successivamente per completare la separazione.

Quando il volume della parte liquida è piccolo lo si può allontanare con una pipetta; in caso contrario si ricorre anche ad un sifone di gomma o di vetro, avendo cura che l'estremità della pipetta o del sifone non tocchi la sostanza solida depositata, altrimenti essa viene esportata in parte dal liquido aspirato. Per evitare questo inconveniente si ripiega leggermente verso l'alto l'estremità del sifone da immergere nel liquido. È poi sempre prudente evitare che nell'aspirazione il liquido raggiunga la bocca, per cui si darà la preferenza ai sifoni muniti di un tubo laterale di sicurezza saldato al ramo più lungo; dopo aver fatto penetrare il ramo più corto del sifone nel liquido, si chiude l'estremità del ramo lungo con un dito (se non esiste apposito rubinetto) o con una pinza di Mohr passante in un tubo di gomma, poi si aspira dal tubo laterale cessando prima che il liquido elevandosi nel tubo laterale arrivi alla bocca. Togliendo il dito (od aprendo il rubinetto) oppure premendo sopra la pinza di Mohr il liquido scende regolarmente dal sifone. Se il liquido emette vapori dannosi si applica al tubo laterale una pera di gomma che schiacciata e lasciata libera agisce da aspiratore.

Nel caso che il liquido sia molto denso e la sua diluizione non porti inconvenienti, si rende più rapida la deposizione delle particelle solide e quindi la decantazione allungandolo con acqua o con un altro liquido preso in quantità conveniente.

La decantazione viene applicata anche per separare liquidi non miscibili fra loro, di diverso peso specifico ed incapaci di emulsionarsi fra loro. Si impiegano a tale scopo le bocce separatrici (vedi a pag. 65) od anche degli imbuti a rubinetto che le ditte costruttrici forniscono in forme e dimensioni diverse. Introdotto il liquido da decantarsi in uno di questi apparecchi, lo si lascia in riposo sino a che i costituenti la miscela si sono separati in strati distinti; aprendo poco a poco il rubinetto si fa scendere il liquido di peso specifico più alto, chiudendo il rubinetto non appena tende ad uscire il liquido di densità minore. Se il volume della miscela liquida è rilevante si può anche, dopo conveniente riposo, separare il costituente più leggero o quello di maggior peso specifico mediante un sifone. Nel caso che i due liquidi abbiano una densità troppo vicina per separarsi spontaneamente dopo riposo non lungo, si facilita l'operazione sciogliendo in uno di essi una sostanza opportuna (deve essere insolubile nell'altro liquido) in modo da trasformare il liquido in una soluzione di peso specifico più alto.

Chiarificazione. - Succede sovente nella preparazione dei prodotti chimici, particolarmente di quelli naturali, di ottenere delle soluzioni torbide per la presenza di particelle solide sospese in uno stato di estrema finezza, tale da non venir trattenute dai filtri comuni; le particelle passano attraverso i pori del filtro, in qualche caso li otturano rendendo impossibile una filtrazione ulteriore. Per giungere a soluzioni limpide, quando non è possibile ricorrere alla ultrafiltrazione od alla centrifugazione, bisogna ricorrere alla chiarificazione, nella quale si

provoca l'agglomeramento delle particelle sospese in masse aventi un volume sufficiente per permettere la loro eliminazione attraverso i filtri ordinari.

L'agglomerazione è raggiunta sovente per riposo prolungato del liquido torbido in un ambiente a temperatura costante, che a seconda dei casi può corrispondere alla temperatura ordinaria od essere più alta od inferiore, oppure è la conseguenza di una reazione chimica, di una coagulazione od ancora di fenomeni di adsorzione. Non è possibile indicare un procedimento di chiarificazione applicabile in qualsiasi caso, poiché troppi sono i fattori di cui devesi tener conto: natura e proporzione delle sostanze solide sospese, loro stato di dispersione, viscosità del liquido, ecc. È necessario procedere a delle prove sperimentali attenendosi ai loro risultati, ricordando che salvo rare eccezioni le sostanze solide sospese costituiscono delle impurità che interessa ottenere un filtrato non solo limpido ma anche depurato. Ne deriva che è indispensabile evitare l'introduzione nel liquido di prodotti estranei suscettibili di inquinarlo perché alla loro volta non eliminabili per filtrazione o con altri mezzi semplici. Così quando si ricorre all'impiego di reattivi che chiarificano precipitando le sostanze sospese, si deve aver cura di sceglierli fra quelli che danno origine ad una mutua e completa precipitazione e di adoperarli nella quantità strettamente necessaria. Se il reattivo precipitante e così pure quello flocculante debbono essere impiegati in eccesso, bisogna che tale eccesso si possa in seguito eliminare totalmente mediante un altro reattivo incapace a sua volta di rimanere nel liquido e di generare delle impurità solubili.

Si procede appunto secondo questa norma quando, nella preparazione di molti prodotti organici, si debbono allontanare da una soluzione acquosa delle impurezze di natura resinosa, delle gomme, delle mucillaggini vegetali, ecc. per «defecazione» con un sale di piombo (acetato neutro, acetato basico, carbonato, ecc.). Dopo aver addizionato la soluzione di un eccesso del sale defecante, si lascia in riposo per qualche tempo, poi si separa il precipitato per filtrazione e si allontana il piombo rimasto in soluzione precipitandolo con la quantità esattamente calcolata di acido solforico oppure inviando nel filtrato una corrente di idrogeno solforato ben lavato. Nel caso che sia stato adoperato l'acido solforico è sufficiente in seguito filtrare il solfato di piombo precipitato, mentre quando è stato adoperato l'idrogeno solforato, dopo la filtrazione del solfuro di piombo si deve allontanare l'eccesso di acido solfidrico facendo bollire il filtrato sino a che una cartina all'acetato di piombo non annerisce più per esposizione nei vapori. Poiché durante l'ebollizione una parte dell'idrogeno solforato si ossida liberando zolfo, è necessaria una nuova filtrazione.

Quando le sostanze che rendono torbida una soluzione sono di natura gelatinosa o mucilaginosa si riesce sovente ad eliminarle coagulandole con il calore oppure per addizione di alcol o di tannino; l'addizione di quest'ultimo va regolata in modo che il liquido chiarificato non dia la nota reazione del tannino con il cloruro ferrico.

Buoni effetti chiarificatori si raggiungono in molti casi introducendo nella

soluzione torbida dei prodotti solidi insolubili in polvere più o meno fina capaci di fissare per adsorzione le impurità solide. Si prestano a tale scopo la magnesia, il talco, l'argilla bianca (*boius alba*) e meglio ancora l'allumina colloidale, la farina fossile, la bentonite. Una certa quantità di questi prodotti viene spappolata per agitazione nella soluzione da chiarificare e poi si lascia in riposo; il prodotto si deposita poco a poco sul fondo del recipiente trascinando le sostanze estranee, per cui decantando o filtrando si ottiene una soluzione perfettamente limpida. Il trattamento permette non di rado di allontanare contemporaneamente le sostanze coloranti pure tenute in soluzione nel liquido, per cui l'effetto di chiarificazione si accompagna ad una decolorazione parziale se non integrale.

Filtrazione. - La filtrazione è il procedimento corrente per separare da un liquido le particelle solide in sospensione; si basa sopra l'impiego di un materiale poroso attraverso il quale le molecole del liquido passano liberamente mentre le particelle solide sono trattenute. I materiali filtranti debbono presentare due requisiti essenziali: una porosità corrispondente alle dimensioni delle particelle solide; una inattaccabilità da parte dei prodotti con cui vengono a contatto.

È evidente che i pori del filtro debbono avere sempre un diametro inferiore a quello delle particelle solide, ma è da tener presente che con il diminuire del diametro dei pori aumenta la resistenza al passaggio del liquido per cui la filtrazione è rallentata e cessa quando i pori vengono otturati dalle particelle. Se nell'industria è vantaggiosamente applicata la filtrazione graduale con mezzi filtranti di porosità decrescente onde separare prima le particelle più voluminose e poi quelle di dimensioni minori, nei laboratori chimici questo procedimento non riesce comodo. Quando è possibile si cerca ad es. con la digestione prolungata dei precipitati (vedi a pag. 72), di accrescere il volume delle particelle oppure si filtra una parte della sospensione in modo da formare sul filtro un velo più o meno sottile di sostanza solida, velo che agisce a sua volta come mezzo filtrante atto a trattenere le particelle più piccole. Il filtrato non ben limpido ottenuto nella filtrazione preliminare si torna a far passare sul filtro stesso. I liquidi troppo densi o molto vischiosi filtrano difficilmente; conviene diluirli e se ciò non è possibile filtrarli a caldo; il calore fa diminuire la viscosità e permette quindi uno scollamento più rapido del liquido.

Per quanto si riferisce alla resistenza chimica del filtro valgono le considerazioni che seguono. Le soluzioni neutre o molto leggermente acide od alcaline sono fatte passare attraverso a filtri di carta apposita (carta da filtro), costituita da carta non collata, proveniente a preferenza da stracci di lino, la quale è fornita dall'industria in tipi numerosi che si differenziano per lo spessore, la porosità, ecc. Per soluzioni acide od alcaline debolmente concentrate si ricorre a filtri di carta indurita mediante un trattamento con acido nitrico. Dovendo filtrare acido solforico concentrato oppure acido nitrico si impiegano dei setti porosi in vetro (preferibilmente di Jena), di porcellana, di alundum, ecc., che sono confezionati in tipi di porosità diversa; i diaframmi di alundum sono idonei anche alla filtra-

zione di soluzioni alcaline concentrate e calde. Trovano altresì impiego nella filtrazione degli acidi dei diaframmi porosi preparati al momento dell'uso mediante lana di vetro o fibre di amianto lavato²; si ottengono comprimendo leggermente sul fondo dell'imbuto stesso o meglio sopra un disco di Witt (vedi filtrazione per aspirazione) una quantità adeguata di questi materiali.

Quando poi si debbono filtrare dei grandi volumi di liquido si ricorre a tessuti lisci oppure a dei filtri di lana di cotone o di fibre artificiali, di rado a tele di amianto; i tessuti di lana si prestano per liquidi acidi, anche per acido solforico sino al 30 %, ma non per quelli contenenti alcali caustici, per i quali vanno usati le tele in fibre vegetali, che invece resistono poco ai liquidi acidi.

Nella filtrazione ordinaria è la pressione atmosferica che obbliga il liquido ad attraversare il materiale filtrante; si ricorre però altresì alla filtrazione sotto pressione oppure a quella effettuata nel vuoto; in tutti i tre casi la si effettua a freddo oppure a caldo a seconda della opportunità.

Filtrazione alla pressione ordinaria. - Il mezzo filtrante correntemente adoperato nei laboratori chimici è, come fu detto, la carta da filtro, la quale è fornita in fogli, in dischi tagliati od in filtri piegati a macchina con marche diverse a seconda dello spessore e soprattutto della porosità presentata. Si impiegano due tipi di filtri: quelli piegati e quelli lisci.

I primi si adoperano quando interessa ottenere il liquido limpido trascurando il prodotto solido o quando questo per il suo stato fisico può essere staccato con facilità dalla carta; per la loro maggior superficie filtrante rispetto ai filtri lisci il liquido li attraversa più copiosamente, specialmente se si ha l'avvertenza di far penetrare la loro estremità appuntita nel tubicino di colata nell'imbuto. I filtri a pieghe si preparano a mano partendo da un quadrato di carta da filtro mediante le operazioni successive che seguono:

1. si piega il quadrato in due triangoli isosceli eguali secondo una delle diagonali;

2. si divide il triangolo ottenuto in due, poi in quattro ed infine in otto settori equiangoli mediante delle pieghe tutte concave;

3. si divide ciascuno di questi otto settori mediante una piega in senso contrario alle precedenti; a tale scopo si rinversa il primo settore sul secondo, lo si piega in senso contrario e così via sino all'ultimo settore;

4. si tagliano le estremità dei settori esterni affinché tutti i settori abbiano la

² La purificazione dell'amianto si compie procedendo come segue: si prende dell'amianto bianco in filamenti lunghi e morbidi e dopo averli tagliati in pezzi della lunghezza media di $\frac{1}{2}$ cm, si trattano in una capsula di porcellana con un eccesso di acido cloridrico concentrato; dopo circa 2 ore si decanta l'acido e si lava l'amianto prima nella capsula per decantazione poi sul filtro ove viene raccolto, con acqua calda sino a totale eliminazione degli anioni cloruro, cioè sino a che alcune gocce del filtrato non forniscono alcun precipitato quando vengono addizionate di nitrato di argento.

medesima lunghezza;

5. si apre infine il filtro, il quale risulta formato da pieghe alternate, salvo per i due settori opposti che poi si suddividono mediante una piegatura intermedia in senso opposto.

I filtri lisci sono adoperati quando si deve raccogliere una sostanza costituita da particelle fini e si ottengono piegando un quadrato di carta da filtro secondo una diagonale e poi ripiegando in due il triangolo isoscele risultante; dopo aver ritagliato i bordi in modo da avere un settore circolare, si apre il filtro a forma di cono comprendente tre settori da una parte ed uno solo dall'altra. Se invece di un quadrato di carta da filtro si parte da un disco di carta lo si piega secondo due diametri ortogonali e poi lo si apre nel modo indicato.

I filtri vengono introdotti in un imbuto di vetro o di porcellana; quelli lisci si adattano bene alle pareti se gli imbuto hanno forma conica regolare formante un angolo di 60° . Il gambo ha generalmente una lunghezza media proporzionale al diametro dell'apertura dell'imbuto, ma in molti casi conviene adoperare imbuto a gambo allungato portante in alto una piccola strozzatura oppure ripiegato a sifone, poiché in tal modo la filtrazione viene resa più facile per un effetto di succhiamento.

Collocato il filtro nell'imbuto e fissato questo in un sostegno adatto, clic può essere anche il matraccio o la beuta destinata a raccogliere il liquido filtrato, si umetta la carta da filtro con lo stesso liquido costituente il solvente della soluzione da filtrare (acqua per le soluzioni acquose, benzene per quelle benzeniche, ecc.), tenendo presente che nei filtri bagnati con un liquido immiscibile con quello da filtrare, il passaggio della soluzione attraverso il filtro è reso impossibile o quasi. Il filtro liscio si fa poi aderire alle pareti dell'imbuto pressandolo dolcemente con le dita. La grandezza del filtro a pieghe deve essere proporzionale al volume del liquido che va filtrato, mentre quella del filtro liscio è indipendente da questo volume e va tenuta in relazione con la massa del prodotto solido da trattenere. In entrambi i casi il filtro deve essere tagliato in modo che il suo orlo sia sotto quello dell'imbuto per almeno 1/2 cm.

Il liquido da filtrare si fa scendere sempre lungo un bastoncino di vetro guidandolo non sul centro del filtro, bensì sulle sue pareti; in questo modo si evita ogni spruzzo ed il filtro si riempie regolarmente. Il filtrato si raccoglie in una beuta, in un pallone, in un bicchiere ed anche in una capsula qualora non sia volatile, altrimenti in una beuta chiusa da un tappo forato attraverso il quale passa il collo dell'imbuto; è necessario che il tappo non chiuda perfettamente, ma lasci un piccolo spiraglio, ad es. per interposizione di un fuscello o di una listarella di carta da filtro ripiegata allo scopo di permettere l'uscita dell'aria. Quando è necessario filtrare a caldo per accrescere la fluidità del liquido o per evitare la cristallizzazione della sostanza disciolta, si ricorre a dei portaimbuto costituiti da una doppia parete metallica, di solito in rame, che racchiude dell'acqua, la quale viene opportunamente riscaldata mediante una lampada a gas od un dispositivo a resistenze elettriche. Per filtrazioni di qualche durata sono da preferirsi i por-

taimbuti ad alimentazione automatica costante di acqua.

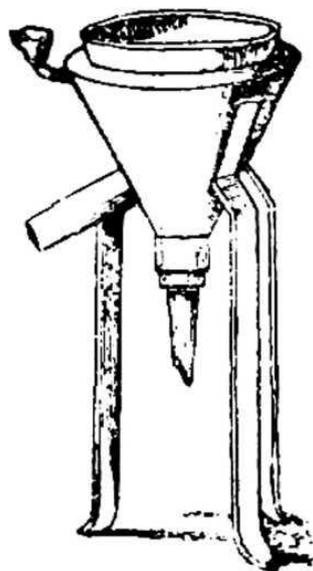


Fig. 56.

Dispositivo per la filtrazione a caldo

L'imbuto munito del filtro liscio od a pieghe, convenientemente umettato, si colloca nel portaimbuti e quando il bagno di acqua lo ha portato alla temperatura voluta si inizia la filtrazione. Nel caso che si debbano filtrare delle soluzioni in solventi volatili di facile infiammabilità, come solfuro di carbonio, etere di petrolio, etere solforico, ecc. si evita fuso della fiamma a gas, impiegando dei portaimbuti riscaldati elettricamente oppure costituiti da un tubicino di piombo ravvolto a spirale in cui si fa circolare dell'acqua calda od anche del vapore proveniente da una caldaietta tenuta sufficientemente distante; l'imbuto con il filtro si colloca nell'interno del serpentino. In questo caso, onde evitare le facili rotture degli imbuto di vetro ordinario dovute a dilatazioni irregolari tra le parti a contatto" con il tubo di piombo e quelle che non lo toccano, conviene adoperare degli imbuto in vetro Pyrex od in porcellana.

Se invece si deve filtrare a temperature inferiori allo zero si colloca l'imbuto in un recipiente adatto e lo si circonda di ghiaccio freddo o di una miscela frigorifera. Si trovano in vendita degli apparecchi appositamente costruiti a tale scopo, ma se ne può realizzare uno in laboratorio prendendo una campana di vetro munita di tubulatura superiore, la quale si chiude con un tappo di sughero forato; dopo aver fissato la campana ad un sostegno tenendola capovolta, si fa passare nel tappo il gambo dell'imbuto (eventualmente prolungato con un pezzo di tubo di vetro innestato mediante un giunto di gomma), si riempie la campana di ghiaccio pesto sin quasi all'orlo dell'imbuto e poi si inizia la filtrazione nel solito modo.

Quando il volume del liquido da filtrare è notevole si può realizzare una filtrazione automatica continua mediante il dispositivo rappresentato nella fig. 57. Esso è formato da un gran flacone di vetro contenente il liquido da filtrare e

munito di due tubi di vetro di cui uno funziona da tubo ad aria e l'altro da sifone; il primo termina con un piccolo pezzo di tubo di gomma di piccolo diametro. Per iniziare la filtrazione si soffia nel tubo ad aria sino a che il liquido discende dal sifone; si pone in seguito il tubo di gomma contro la parete interna dell'imbuto (munito ben inteso del filtro di carta) all'altezza voluta.

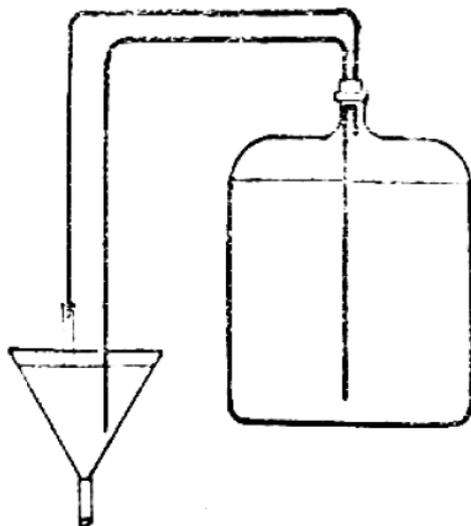


Fig. 57.
**Apparecchio per la filtrazione
automatica continua.**

Evidentemente quando il liquido esistente nel filtro raggiunge il tubicino di caucciù sale nel tubo ad aria sino al livello del liquido esistente nel fiasco, per cui l'efflusso di nuovo liquido cessa per riprendere non appena il livello si abbassa nell'imbuto ove la filtrazione è continuata.

In non poche preparazioni chimiche i filtri di carta vengono sostituiti da filtri di lana o di cotone. Alcuni hanno forma di cono e sono appesi con la punta in basso ad un telaio circolare di legno con l'aiuto di alcuni chiodi o di uncini; servono per lo più nella filtrazione di sciroppi, di estratti vegetali, di oli grassi. Più comunemente si adoperano dei tessuti di cotone o di canapa a tessitura serrata, a forma quadrata, con lato di 30 cm, i quali si fissano mediante occhielli ad un telaio di legno appoggiato sul recipiente raccogliatore o sostenuto da apposito sostegno. Il tessuto è bagnato con acqua calda prima di fissarlo nel telaio. Il dispositivo è molto vantaggioso quando si tratta di raccogliere una notevole massa di prodotto solido.

Filtrazione sotto pressione. - La filtrazione sotto pressione, che è largamente applicata nell'industria con le presse-filtro, è poco usata nel lavoro ordinario dei laboratori chimici; solo in quelli in cui, per la preparazione di prodotti su scala semi-industriale, viene richiesta con certa frequenza la filtrazione di volumi rilevanti di liquidi, trovano impiego delle piccole presse-filtro a telaio od a camera. Esse comprendono pochi elementi filtranti di limitata superficie, nei quali i filtri sono formati da fogli di carta o da tela di cotone. La pressione che sospinge il liquido nell'apparecchio è fornita da una pompa aspirante e premente mossa a

mano o con un motorino elettrico.

Impiego limitato hanno le così dette « candele filtranti » di Chamberland, di Berkefeld, ecc. costituite da un cilindro vuoto in porcellana o in diatomite porosa (il grado di porosità è variabile e contraddistinto con numeri o lettere), che si introduce in una camera metallica o di vetro robusto pure cilindrica. Il liquido da filtrare entra nella camera sotto una certa pressione dipendente dalla porosità della candela, ne attraversa i pori che trattengono le particelle solide ed esce da una apposita tubulatura. Poiché il rendimento di ogni candela è piccolo se ne riuniscono parecchie in una sola camera oppure si accoppiano più candele su un'unica condotta. Richiedono una pulizia frequente che si raggiunge facendole bollire con delle soluzioni acide diluite e poi calcinandole per distruggere le sostanze organiche penetrate nei pori, ma anche con questo trattamento si guariscono presto.

Filtrazione per aspirazione. - La filtrazione a pressione ridotta o come si dice « alla pompa » è il procedimento più applicato nei laboratori chimici perché l'aspirazione sotto il filtro accelera il gocciolamento del liquido permettendo di allontanare in breve tempo e meglio che nella filtrazione a pressione ordinaria anche quello che è trattenuto dalla sostanza solida separata. Non essendo richieste delle depressioni molto elevate l'aspirazione è di solito ottenuta mediante una tromba a caduta di acqua, nella quale una corrente di acqua proveniente dalla condotta di acqua potabile viene fatta effluire a grande velocità attraverso una piccola apertura in una camera comunicante con il recipiente in cui si deve fare il vuoto; l'acqua cadendo aspira l'aria da questo recipiente. Il limite di vuoto ottenuto con siffatte trombe è la tensione del vapor acqueo corrispondente alla temperatura dell'acqua della canalizzazione. Con una caduta di acqua sufficiente e con una buona tromba si ottengono depressioni anche di 10 mm. nel termine di pochi minuti. Esistono diversi modelli di questi apparecchi, ad es. quelli di Geissler, di Wetzel, ecc. che vengono costruiti in vetro od in metallo; le trombe in vetro sono fragili ma si possono facilmente ripulire dalle incrostazioni calcaree eventualmente lasciate dall'acqua, quelle in metallo sono più robuste ma finiscono per essere intaccate dai vapori acidi che sempre esistono nell'ambiente dei laboratori chimici e da quelli che possono svilupparsi dalle sostanze filtrate.

La tromba va collegata al rubinetto della condotta di acqua mediante un tubo di gomma robusto oppure un raccordo metallico filettato. È bene che la canalizzazione dell'acqua non porti molte prese derivate frequentemente utilizzate onde evitare variazioni nell'arrivo dell'acqua e quindi nel funzionamento della tromba.

Il dispositivo per la filtrazione alla pompa è formato da una beuta di Erlenmeyer in vetro robusto munito di tubulatura laterale inserita nel collo e chiusa da un tappo di gomma forato in cui si fa passare un imbuto di vetro. Si unisce la tubulatura laterale alla tromba mediante un tubo di gomma di notevole spessore per non subire deformazioni nell'aspirazione; esso deve avere una lunghezza non inferiore a 15-20 cm, e le sue estremità vanno legate alla beuta ed alla tromba

mediante filo di rame o di alluminio. Affinché non avvenga un improvviso passaggio di acqua dalla tromba nella beuta quando la tromba cessa di funzionare ad es. in conseguenza di una diminuzione nella pressione dell'acqua, è prudente inserire fra la beuta e la tromba una valvola di sicurezza.

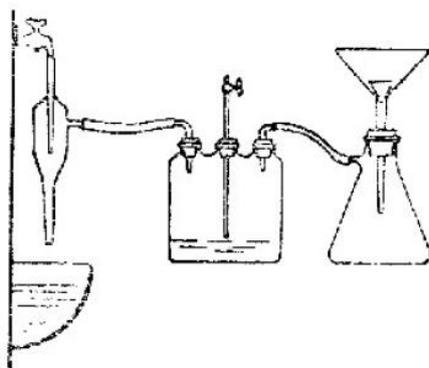


Fig. 58

Dispositivo per la filtrazione alla pompa

Essa può essere una semplice bottiglia di Woulff a tre colli, a cui si adattano mediante tappi di gomma un tubo verticale di sicurezza munito di rubinetto e due tubi piegati ad angolo retto; uno di essi, che giunge sino al fondo della boccia, si unisce alla tromba, mentre l'altro che termina appena sotto il tappo si collega alla beuta. Le congiunzioni sono sempre fatte con tubi di gomma spessa.

Una volta si applicava nell'imbuto un filtro di carta liscio sostenendone la punta, suscettibile di lacerarsi per effetto dell'aspirazione. con un piccolo cono di platino o di terracotta sul fondo dell'imbuto. Questo dispositivo è stato sostituito dai dischi di Witt, formati da una piastrina in porcellana od in vetro munita di numerosi forellini, i cui bordi tagliati obliquamente combaciano con le pareti dell'imbuto. Collocata la piastrina orizzontalmente nell'imbuto di capacità conveniente si dispone su di essa un disco di carta da filtro avente un diametro di 0,5-1 cm più grande e dopo averlo inumidito con lo stesso liquido da filtrare si apre poco a poco il rubinetto della condotta di acqua a cui è collegata la tromba e si provoca l'aspirazione. Non appena essa si inizia si adattano accuratamente con le dita i bordi della carta alle pareti dell'imbuto. Si versa poi con le solite norme il liquido da filtrare. A filtrazione ultimata si comprime con una spatola il prodotto solido contro il filtro affinché coli l'acqua trattenuta, poi si stacca la beuta dalla pompa o si apre il rubinetto della boccia di Woulff e per ultimo si chiude il rubinetto dell'acqua corrente.

Qualora il volume del liquido da filtrare sia piccolo ed interessi tenere il filtrato si colloca nella beuta un tubo da saggi in modo che l'estremità dell'imbuto vi penetri per 1-2 cm. Dovendo filtrare dei liquidi che intaccano la carta si prepara sul disco di Witt uno straterello di amianto lavato comprimendolo leggermente con una bacchetta di vetro, poi mettendo in funzione la tromba si versa sopra una poltiglia ottenuta spappolando dell'amianto in polvere fina in un po' di acqua o di altro liquido conveniente. Si forma così sul disco un setto filtrante che si ricopre di un altro disco di porcellana forellata e si procede alla filtrazione.

Al posto dei dischi di Witt sono impiegati gli imbuto di Buchner o di Kalz in vetro od in porcellana, i quali portano un diaframma munito di molti forellini che può essere fisso o mobile; in quest'ultimo caso lo si tiene fermo con l'aiuto di una guarnizione di gomma. Si colloca sul diaframma un disco di carta da filtro con le norme sovra- esposte e poi si inizia la filtrazione.

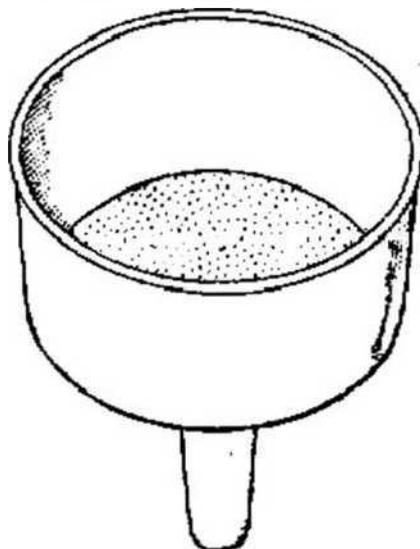


Fig. 59

Imbuto di Buchner

Quando questa deve essere effettuata a caldo oppure a temperatura prossima allo zero questi imbuto sono costituiti in modo da essere circondati da una camera nella quale si fa circolare dell'acqua calda oppure una soluzione salina raffreddata (dispositivo di Miiller). Non essendo possibile usare carta da filtro si adoperano negli imbuto di Buchner dei dischi porosi in vetro, in porcellana od in alundum.

Se il volume del liquido da filtrare è piuttosto grande mentre è piccola la quantità di sostanza solida sospesa conviene far uso di un filtro speciale formato da un disco poroso in porcellana od in vetro fissato ad un'appendice tubulare piuttosto lunga; l'apparecchio si immerge verticalmente nel recipiente che contiene il liquido e lo si unisce direttamente alla pompa se non interessa trattenere il

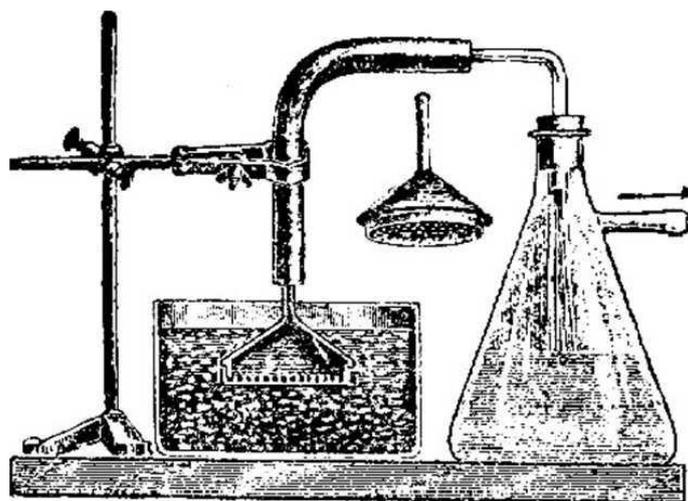


Fig. 60.

Dispositivo per la filtrazione di liquidi voluminosi

filtrato, oppure ad una beuta di Erlenmeyer di capacità adatta se deve venir conservato. La beuta può sostituirsi con un matraccio chiuso con tappo di gomma biforato; in uno dei fori si fa penetrare un tubo piegato ad angolo retto che arriva sino al fondo e si unisce con l'appendice tabulare del filtro, nell'altro un tubo anch'esso piegato ad angolo retto ma che termina appena sotto il tappo e si collega alla pompa. Le congiunzioni vanno fatte sempre con tubo di gomma rinforzata.

Ultrafiltrazione. - Quando le particelle solide sospese in un liquido hanno dimensioni minori dei pori dei filtri comuni (che variano da 1.5 a 4 micron), come ad es. le micelle colloidali, la loro separazione può essere fatta per dialisi o meglio per ultrafiltrazione attraverso a delle membrane speciali, la cui porosità estremamente fina va regolata in relazione al diametro delle micelle sospese. Queste membrane sono costituite generalmente da derivati cellulosici ed in particolare da nitrocellulosa ed in tal caso si preparano partendo dal collodio, cioè dalla soluzione di nitrocellulosa in una miscela di alcol e di etere solforico e che si presenta come un liquido vischioso incolore. Versandolo in strato sottile sopra una superficie impermeabile, ad es. una lastra di vetro e lasciando evaporare i solventi alla temperatura ordinaria il collodio abbandona una pellicola di nitrocellulosa assai resistente e di buona impermeabilità all'aria ed ai liquidi. Se però non appena l'etere, che volatilizza per il primo, si è allontanato si provoca la coagulazione della nitrocellulosa mediante acqua, la pellicola è porosa. La natura della nitrocellulosa (in parte la sua viscosità) e la sua proporzione nel collodio hanno una grande influenza sulla resistenza meccanica e sulla porosità della membrana; così pure la composizione della miscela solvente. A parità di condizioni tanto maggiore è la quantità percentuale di alcol tanto minore è la resistenza alle azioni meccaniche e tanto più grandi sono i pori; si ha quindi una membrana che filtra rapidamente ma non può sopportare delle alte pressioni di filtrazione. In generale i pori hanno un diametro variante da 100 milionesimi di mm. a qualche

milionesimo di mm. La permeabilità delle membrane può venir modificata incorporando al collodio delle sostanze diverse come acetone, acido acetico, canfora, olio di ricino, ecc.

Le membrane di nitrocellulosa, che non possono venir adoperate con le soluzioni alcaline e con quelle contenenti delle sostanze che siano solventi dell'etere cellosidico, si preparano facilmente in laboratorio in tipi applicabili nei comuni imbuto conici di vetro od in quelli di Buchner di modello corrente. W. Ostwald ha indicato il modo seguente per preparare un ultrafiltro molto semplice destinato all'esame delle soluzioni colloidali.

Si applica in un imbuto un filtro liscio e dopo averlo umettato di acqua calda vi si introducono da 20 a 30 cm³ di collodio al 4 % leggermente riscaldato, distribuendolo con la maggior uniformità possibile con il girare rapidamente l'imbuto; l'eccesso di collodio è versato avendo cura di non lasciarne sul fondo del filtro. Dopo 5-10 minuti si ripete l'operazione con altro collodio leggermente caldo e dopo nuovo riposo per 5-10 minuti, si toglie il filtro diventato rigido dall'imbuto e lo si immerge per una mezz'ora in acqua distillata. L'ultrafiltro è così pronto per l'impiego e può venir adoperato a lungo tanto nella filtrazione ordinaria quanto in quella alla pompa. Impiegando un collodio più diluito si ottengono degli ultrafiltri a filtrazione più rapida.

Procedendo in modo analogo si preparano degli ultrafiltri anche con i ditali di carta usati negli estrattori Soxhlet o delle membrane da collocare sui dischi forati degli imbuto di Buchner. In alcuni casi conviene prepararli secondo Bechhold mediante collodio acetico, ottenuto ad es. impiegando:

nitrocellulosa (viscosità 600)	3 gr.
acido acetico 100 %	100
acetato potassico	1,35

L'acetato di potassio facilita la formazione di una membrana senza grinze. La porosità dell'ultrafiltro proveniente dalla soluzione citata è inferiore in media a 2,5 micron; aumentando la concentrazione della nitrocellulosa diminuisce il diametro dei pori e viceversa.

Le membrane ultrafiltranti di nitrocellulosa si trovano preparate in commercio in tipi di porosità differente, ma possono venir prodotte in laboratorio procedendo come segue: si prendono ad es. 40 cm³ di collodio commerciale al 6 % e si diluiscono con una miscela di 50 cm³ di alcol assoluto e 20 cm³ di etere solforico; la soluzione si versa sopra una lastra di vetro che si fa oscillare in tutti i sensi onde ripartire il liquido con la maggior uniformità. Si attende che la maggior parte dell'etere sia evaporato e che il collodio non attacchi più alle dita, poi si immerge la lastra di vetro in acqua distillata. Dopo un certo tempo, da 10 a 30 minuti, la pellicola può venir staccata dal supporto senza difficoltà e si conserva a lungo senza subire modificazioni sensibili nella porosità se tenuta in un bagno di acqua distillata.

Le membrane si adoperano applicandole in un imbuto di Buchner apposito; in quelli normali esse aderiscono imperfettamente ai diaframmi forati e non assi-

curano quindi una chiusura ermetica. In generale questi apparecchi sono formati da un imbuto di porcellana con bordo piano, da un disco di porcellana perforato piano o leggermente concavo, su cui si dispone la membrana assicurandola con due anelli di gomma e da un corpo cilindrico che riceve il liquido da filtrare; le tre parti vengono riunite e serrate mediante anelli metallici muniti di viti di pressione. L'apparecchio si innesta in una beuta di Erlenmeyer per la filtrazione alla pompa.

Vengono costruiti anche dei filtri a membrana di nitrocellulosa adatti a filtrare sotto pressione, anche di 100 atmosfere: citiamo quelli di Bruckner, di Overbeck, ecc.

La polvere di carborundo si presta alla preparazione di un ultrafiltro procedendo nel modo indicato dal Duclaux. Si versa un certo volume di una sospensione acquosa, leggermente ammoniacale, di questa polvere su un filtro poroso in vetro di Jena n. 4, il quale trattiene le particelle aventi un diametro eguale o superiore a 3 micron; sullo straterello di carborundo così costituito si dispone nello stesso modo uno strato di particelle più fini del diametro di 0,6 micron ed infine un terzo strato di particelle del diametro di 0,2 micron. Lo spessore di questi tre strati può essere assai piccolo, anche di 0,03 mm. Gli ultrafiltri così ottenuti resistono alle soluzioni acide od alcaline qualunque ne sia la temperatura.

Lavaggio del residuo filtrato. - Il prodotto solido separato dal liquido in cui si è formato mediante la filtrazione, anche se effettuata alla pompa, va sempre lavato per allontanare le quantità variabili di liquido trattenute per adesione. Il liquido adoperato nel lavaggio non deve sciogliere nè modificare la natura chimica del prodotto solido, mentre deve esercitare il massimo effetto solvente sulle impurezze presenti; la sua natura va quindi ben determinata. In molti casi si impiegano due o più solventi fatti agire uno dopo l'altro.

Il lavaggio si compie sul filtro stesso versando il solvente in getto sottile (si prestano bene le così dette « spruzzette » o « pissette », vedi fig. 7), in modo da portare il prodotto solido nella parte centrale del filtro ed avendo cura di attendere che tutto il liquido sia ben gocciolato prima di versarne del nuovo. I calcoli che si fanno a questo proposito per determinare la frazione di impurità che rimane nel prodotto solido dopo un certo numero di lavaggi successivi, non sono nemmeno approssimativi perché non tengono conto dei fenomeni di adsorzione. In conseguenza il lavaggio non può considerarsi come terminato se non quando una porzione del filtrato non fornisce più le reazioni sensibili e caratteristiche dei composti che vanno allontanati. Se essi non sono volatili il controllo può essere fatto raccogliendo una piccola quantità del filtrato in un vetro da orologio od in una capsulina di vetro ed osservando se per evaporazione rimane o no un residuo.

Quando il prodotto solido possiede un peso specifico elevato per cui si separa con facilità dal liquido, il lavaggio può esser fatto per decantazione. Lo si stacca dal filtro trasportandolo in un bicchiere ove viene agitato con acqua od un altro liquido conveniente; dopo riposo si decanta la parte liquida e si ripete il lavaggio

sino a che è giunto al termine.

Nel lavaggio di un precipitato amorfo, costituito da un colloide fioculato, può darsi che ad un certo momento il filtrato, dapprima limpido, si presenti torbido; ciò si verifica quando la sostanza colloidale privata per effetto del lavaggio dei sali che aveva fissato flocculando, si rimette in soluzione. Si ovvia a questo inconveniente lavando il prodotto solido con la soluzione di un elettrolito (acidi, basi, sali) scelto in modo da poter venire poi eliminato con un solvente inerte, ad es. alcol, oppure per riscaldamento. I sali di ammonio si prestano bene per tale scopo.

Terminato il lavaggio si allarga il filtro sopra una lastra di vetro o di terracotta, si toglie il prodotto solido con una spatola di corno, di vetro, di porcellana o di acciaio e lo si fa asciugare.

Centrifugazione. - Questa operazione si presta per separare le sostanze solide da un liquido in cui sono sospese ed anche due liquidi non miscibili fra loro ma il cui peso specifico non è sufficiente per provocare la decantazione, come avviene per la maggior parte delle emulsioni o quando la separazione con questo procedimento è troppo lenta. Si basa sopra l'azione della reazione centrifuga sviluppata nella massa portata ad un rapido movimento rotatorio; essa tende a proiettare all'infuori le particelle solide e liquide a seconda della loro massa.

Per la separazione delle sostanze solide vengono adoperate le centrifughe, chiamate anche idroestrattori perché usate nell'industria chimica per privare i

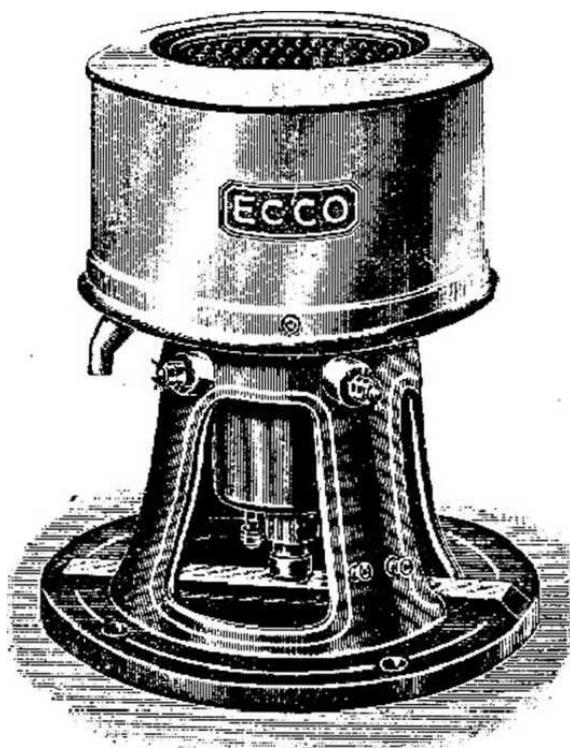


Fig. 61.

Idroestrattore.

crystalli delle acque madri aderenti o per allontanare la maggior parte dell'acqua

che impregna alcuni manufatti. Quelle impiegate nei laboratori chimici sono di solito dei piccoli modelli delle centrifughe a vaglio, costituite da un panierino metallico (in rame, in acciaio piombato o smaltato) verticale, con le pareti forate, il quale è messo in rapido movimento rotatorio mediante un motorino elettrico entro un tamburo fisso. Il panierino è rivestito da una tela filtrante o da una reticella a maglie più o meno fini. Introdotto nel panierino il prodotto da centrifugare si mette in movimento il panierino; sotto l'azione della reazione centrifuga sviluppata le particelle solide e liquide sono spinte verso la tela filtrante e mentre questa trattiene quelle solide le liquide passano attraverso i fori del panierino, si raccolgono nel tamburo ed escono all'esterno mediante un tubo di scarico.

Se le particelle solide sono assai piccole, quasi colloidali, la reazione centrifuga generata nel movimento rotatorio delle centrifughe usuali che compiono da 1000 a 2000 giri al minuto, è insufficiente per determinarne la separazione; si adoperano allora le supercentrifughe tipo Sharples, De Laval, ecc. in cui il recipiente mobile ruota con una velocità di 45.000 giri al minuto ed anche più.

Quando la quantità del prodotto da centrifugare è piccola si adoperano anche delle centrifughe a disco orizzontale come quelle adoperate nell'analisi del latte oppure le centrifughe a portatubi snodati impiegate nelle analisi sierologiche e batteriologiche, le quali sono messe in moto a mano (con una cordicella od una manovella) oppure con una turbina ad acqua od ancora con un piccolo motore elettrico..

Gli apparecchi che permettono la separazione dei liquidi per centrifugazione sono costruiti in modo analogo. Sotto l'azione della reazione centrifuga il liquido più pesante è proiettato verso l'esterno del recipiente, mentre quello di minor peso specifico rimane nel centro. I due strati salgono verticalmente alla sommità del sistema ruotante e trovando un diaframma nella loro linea di separazione, vengono evacuati da tubi di scarico separati. Le scrematrici sono gli apparecchi classici di questo tipo.

Dialisi. - La dialisi, basata sulla diversa velocità di diffusione delle sostanze disciolte attraverso una membrana porosa, è applicata per separare le sostanze che si trovano allo stato colloidale da quelle che esistono nella soluzione allo stato molecolare. È un procedimento non rapido ma ha l'inconveniente di diluire la soluzione del prodotto dializzato, per il cui ricupero è quindi necessaria una concentrazione.

Viene tuttora adoperato nei laboratori chimici il vecchio dializzatore di Graham, formato da un anello di vetro ad orlo inferiore sporgente al quale si fissa,



Fig. 62.

Dializzatore di Graham.

mediante spago o filo metallico, una membrana dializzatrice che fa da fondo: nel vaso così costituito si pone la soluzione da dializzare e si introduce il tutto in un bacino contenente acqua distillata in quantità tale che il dializzatore galleggi se non è sostenuto dall'orlo del bacino. Si rinnova l'acqua di tanto in tanto per allontanare le sostanze diffuse. Come membrana dializzante non si adopera quasi più la pergamena animale, ma della carta pergamenata più o meno sottile, la quale si applica dopo averla inumidita con acqua, tirandola affinché sia ben tesa. Per assicurare la chiusura ermetica si spalma l'orlo della carta ed il vetro di un po' di cera, di balsamo del Canada, di collodio addizionato di soluzione alcolica di gommalacca o semplicemente di una soluzione acquosa di ovoalbumina che poi si fa coagulare per riscaldamento. Ci si assicura della chiusura ermetica prima della immersione nel bacino di acqua osservando se all'esterno escono alcune gocce del liquido da dializzare.

Riescono d'impiego assai comodo in molti casi i ditali in carta pergamenata analoghi a quelli adoperati negli estrattori Soxhlet. i quali vengono fatti pescare, sospendendoli con cordicelle, anche in parecchi, nel bagno di acqua.

Le membrane di nitrocellulosa sono pure idonee ed un dializzatore formato da una tale pellicola può venir preparato prendendo un ditale di carta da filtro nel quale, dopo averlo umettato con acqua, si introduce del collodio al 4 distribuendolo uniformemente in tutti i sensi; dopo riposo per 5 minuti circa si immerge il ditale in acqua per 15-20 minuti, dopo di che il dializzatore è pronto per l'uso. Adoperando un collodio più diluito oppure immergendo il ditale collodiato in acqua calda si ottiene un dializzatore più poroso e quindi capace di assicurare una dialisi più rapida.

Questa si raggiunge altresì se l'acqua del bacino è rinnovata continuamente, introducendovi un filo di acqua e scacciandone l'eccesso con un sifone di vetro, il cui ramo più corto giunge sino al fondo del recipiente affinché aspiri lo strato liquido più denso e quindi più ricco in sostanza dializzata. Si può anche adoperare un bacino munito nel fondo di una tubulatura a rubinetto. Nel libro « La preparazione dei Prodotti Chimici. Prodotti minerali ». (Lavagnolo. editore. Torino), abbiamo descritto parlando dell'idrossido ferrico un dializzatore a funzionamento continuo di facile costruzione.

XII CONCENTRAZIONE

Generalità. - Quando una soluzione è troppo diluita per fornire il prodotto disciolto sotto la forma di precipitato o di cristalli, si rende necessario eliminare una certa quantità di solvente, vale a dire concentrarla. La quantità in peso del liquido da allontanare dal peso P di una soluzione avente la concentrazione C , vale a dire contenente in 100 p. in peso C parti pure espresse in peso di sostanza, per portare la concentrazione al valore C_1 , si ricava dalla formula :

$$P \left(1 - \frac{C}{C_1} \right)$$

L'eliminazione del solvente può farsi per congelamento o per evaporazione. Il primo procedimento è ancora poco usato benché offra incontestabili vantaggi soprattutto quando le sostanze disciolte sono alterate con facilità dal calore; si basa sul fatto che nella congelazione delle soluzioni diluite il solvente solidifica allo stato puro salvo quando forma con il prodotto disciolto dei cristalli misti o delle soluzioni solide. Sottoponendo quindi la soluzione diluita ad una temperatura inferiore al punto di solidificazione del solvente {il quale viene abbassato per la presenza della sostanza disciolta) e togliendo con un mezzo opportuno, che può essere una pinzetta, un cucchiaino forellato, i cristalli di solvente man mano che si formano si riesce ad ottenere alla fine una concentrazione sufficiente in molti casi. È con questo procedimento che Lunge è riuscito a preparare l'acido solforico cristallizzato allo stato anidro.

La concentrazione per evaporazione è il procedimento più applicato tanto nella tecnica di laboratorio quanto nell'industria chimica e consiste nel trasformare in vapore il liquido da eliminare. Tale trasformazione viene applicata non solo per concentrare le soluzioni ma anche per separare un liquido da un solido o da una miscela di altri liquidi e su di essa si basano tre operazioni di grande importanza: l'evaporazione, la distillazione e l'essiccamento. L'evaporazione viene utilizzata quando non interessa il ricupero del liquido vaporizzato; nella distillazione si procede invece alla condensazione dei vapori e quindi alla raccolta del liquido distillato; nell'essiccamento infine si allontana da una miscela di liquidi o da una sostanza solida od anche da un gas un liquido che vi si trova in piccola quantità ed il cui valore commerciale è trascurabile tanto da non meritare un recupero. Poiché nella pratica l'acqua è il solo liquido che può essere disperso senza danno economico tanto l'evaporazione che l'essiccamento si limitano al trattamento delle sostanze contenenti dell'acqua.

I fisici distinguono l'evaporazione dalla ebollizione indicando con il primo nome la vaporizzazione che si compie ad una temperatura inferiore al punto di

ebollizione del liquido, mentre quella che avviene a questa temperatura è chiamata ebollizione. Dal punto di vista pratico siffatta distinzione non ha importanza poiché i due fenomeni sono regolati dalle medesime leggi fondamentali dalle quali risulta essere indispensabile:

1° una somministrazione continua di calore per compensare quello consumato dal liquido per passare allo stato di vapore;

2° una distruzione continua dello stato di equilibrio che si forma tra la tensione di vapore del liquido e la sua pressione parziale nell'ambiente.

Ne derivano due condizioni essenziali e cioè: occorre fornire al liquido il calore di vaporizzazione necessario ed allontanare il vapore dalla superficie del liquido evitando che si accumuli su di esso (se il calore di vaporizzazione non è fornito dall'esterno la vaporizzazione continua per un certo tempo a spese del calore sensibile del liquido, il quale si raffredda). Se anche una sola di queste condizioni non si verifica la vaporizzazione si arresta. È poi noto che la quantità di vapore che si genera cresce con l'estensione della superficie del liquido, con l'aumentare della temperatura e con il diminuire della pressione. Applicando queste due ultime variabili si effettua l'evaporazione e quindi la concentrazione delle soluzioni alla temperatura ordinaria o per riscaldamento ed in entrambi i casi alla pressione atmosferica o nel vuoto.

Concentrazione alla temperatura ordinaria. - Viene indicata anche con la denominazione di «concentrazione per evaporazione spontanea » e si realizza esponendo la soluzione diluita all'aria in una capsula od in un altro recipiente a bocca larga che si lascia in riposo in un ambiente non riscaldato ma possibilmente ventilato. Quando la soluzione è molto diluita ed il solvente è poco volatile il procedimento è lento e poiché durante il tempo richiesto è possibile l'inquinamento della soluzione da parte del pulviscolo atmosferico, è opportuno, anche se così facendo si rallenta l'evaporazione, ricoprire il recipiente con una tela, con un foglio di carta da filtro oppure con un imbuto rovesciato disposto in modo da lasciare un piccolo spazio fra i bordi della capsula e quelli dell'imbuto affinché l'aria possa penetrare liberamente.

Se il volume della soluzione è piccolo e se la sostanza disciolta è suscettibile di alterarsi sotto l'azione prolungata dell'ossigeno atmosferico la concentrazione può farsi in un essiccatore nel quale l'aria non si rinnova, ma in cui si trovano dei prodotti che adsorbono il vapore man mano che si sviluppa.

Concentrazione per riscaldamento alla pressione ordinaria. - Poiché il riscaldamento facilita la produzione del vapore e quindi rende più rapida la concentrazione, è questo il procedimento che trova in pratica le maggiori applicazioni. In laboratorio viene effettuato riscaldando la soluzione in recipienti di grande superficie, come capsule di porcellana, di ferro smaltato, in bicchieri di vetro, ecc. Solo nel caso che la sostanza disciolta si alteri per azione prolungata dell'ossigeno atmosferico la si compie in un pallone avendo cura di mantenere il

liquido in ebollizione molto viva; in questo modo il vapore prodotto copiosamente uscendo dal collo scaccia l'aria preesistente nel pallone e ne impedisce l'entrata ulteriore. I recipienti di vetro sono sempre attaccati dalle soluzioni acquose bollenti tanto più se alcaline; la porcellana resiste meglio, ma quando si debbono concentrare tali liquidi per riscaldamento alla ebollizione conviene far uso di recipienti in metallo inattaccabile, ad es. in argento od in nichel.

Il riscaldamento della soluzione alla temperatura conveniente si fa a seconda dei casi a fiamma diretta oppure a bagno. Se la concentrazione richiede un tempo piuttosto lungo si impedisce l'inquinazione del liquido da parte del pulviscolo atmosferico disponendo sul recipiente un imbuto di vetro rovesciato che viene assicurato mediante una pinza ad un sostegno Bunsen in modo che le gocce di vapore condensato scendendo dalle pareti dell'imbuto cadano fuori del recipiente e neppure sulla fiamma o sul bagno riscaldante. L'imbuto protettore di Meyer (vedi fig. 33) è particolarmente adatto; il liquido condensatosi sulle sue pareti si raccoglie nella piccola gronda circolare che costituisce l'orlo dell'imbuto ed esce per la tubulatura laterale, a cui può essere innestato un tubo di gomma per lo scarico.

Alcune soluzioni portate alla ebollizione tendono a salire lungo le pareti del recipiente gocciolando all'esterno; per evitare l'inconveniente si deve riscaldare il recipiente anche nella parte superiore prossima al livello del liquido. Si deve poi tenere presente quanto fu detto a pag. 49 parlando della ebollizione nel caso di soluzioni che bollono in modo irregolare.

Se durante il riscaldamento si mettono in libertà dei gas nocivi, come cloro, idrogeno solforato, vapori nitrosi. ecc. la concentrazione si farà sempre sotto la cappa di aspirazione del laboratorio.

Concentrazione nel vuoto. - Poiché la diminuzione della pressione provoca un abbassamento del punto di ebollizione, la concentrazione a pressione ridotta offre il vantaggio di potersi condurre a temperatura inferiore del normale e tanto più bassa quanto minore è la pressione. Essa è quindi indicata per tutte le soluzioni delle sostanze che si alterano quando sono riscaldate alla pressione ordinaria.

Gli apparecchi adoperati per compiere questa operazione sono di solito gli stessi che vengono impiegati nella distillazione nel vuoto, in cui il liquido si porta alla ebollizione in un pallone unito ad un refrigerante discendente e ad una pompa per vuoto. Si presta meglio l'apparecchio rappresentato nella fig. 63. poiché la superficie evaporante è assai più estesa di quella che si ha nei palloni. È costituito da una capsula di porcellana generalmente a fondo piano riscaldata a bagno maria; al largo bordo della capsula si adatta un campana di vetro robusto il cui collo è prolungato in alto e porta un tubo laterale; tanto la campana quanto la capsula hanno il bordo smerigliato che si luta con un particolare grasso a base di caucciù (per la composizione di questo grasso si veda il paragrafo della distillazione nel vuoto onde assicurare la perfetta tenuta del vuoto).

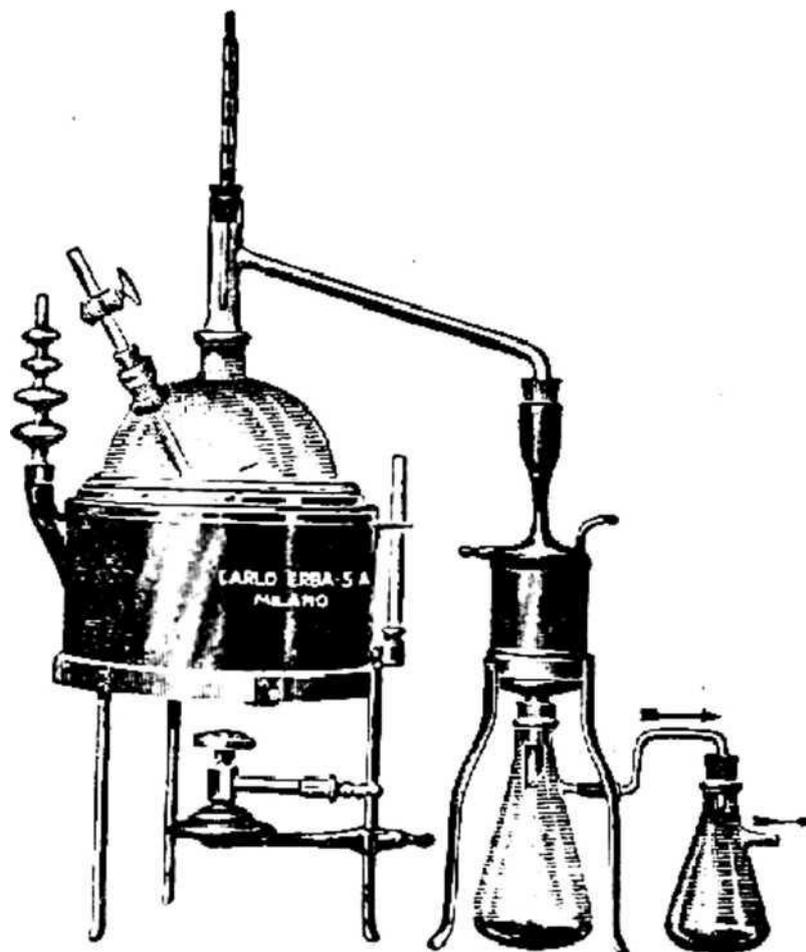


Fig. 63.

Concentratore a vuoto.

La campana viene chiusa in alto con un tappo portante un termometro, mentre il tubo laterale si unisce ad un refrigerante a serpentino ove il vapore proveniente dal liquido si condensa; il condensato si raccoglie in una beuta di Erlenmeyer di capacità sufficiente alla cui tubulatura si collega la pompa a vuoto. Tutte le congiunzioni si fanno con pezzi di tubo di gomma rinforzata e di buon spessore. In alcuni modelli di questo apparecchio la campana è attraversata da un tubo di vetro a rubinetto che giunge sino al fondo della capsula ed è destinato a far arrivare nuovo liquido senza sollevare la campana ed interrompere la concentrazione.

Poiché il vapore che si solleva dai liquidi in ebollizione viva trascina non di rado delle goccioline di liquido provenienti con molta probabilità dal rompersi delle grosse bolle di vapore che si sollevano dal fondo (in qualche caso il liquido trascinato determina la formazione di schiuma), è necessario che la campana sia piuttosto alta per evitare che le goccioline liquide o la schiuma siano portate nel refrigerante. Se si produce una schiuma eccessiva bisogna moderare il riscaldamento; se non reca danno è anche utile aggiungere al liquido una piccola quantità di grasso.

Dovendo concentrare sovente dei volumi notevoli di soluzioni si possono adoperare dei concentratori a semplice effetto (bolle) con caldaia in rame sta-

gnalo od argentato o in ghisa smaltata, di cui si hanno dei piccoli modelli di capacità variante da 5 a 10 l.; essi sono muniti di vacuometro, di termometro pescante nel liquido, di una o più finestre chiuse da vetro per l'ispezione, del condensatore del vapore e del recipiente di raccolta del liquido condensato. Vengono riscaldati a gas, a vapore indiretto o con resistenze elettriche e si collegano, per avere la pressione ridotta, ad una pompa a vuoto rotativa di Gaede o simile.

XIII ESSICCAMENTO

Generalità. - Come abbiamo detto a pag. 100 con questa operazione si allontana da una sostanza solida, liquida o gasosa un componente liquido contenuto in piccola quantità ed il cui valore commerciale è trascurabile tanto da escludere il suo ricupero; tale prodotto è rappresentato quasi sempre da acqua, la quale costituisce quanto nel linguaggio corrente viene indicato con il nome di «umidità» (³). La si trova nei gas allo stato di vapore o di nebbia, nei liquidi allo stato di miscela omogenea o di sospensione eterogenea sotto la forma di goccioline più o meno fini; nei solidi costituisce un velo liquido trattenuto all'esterno per semplice adesione oppure è occlusa fra gli strati cristallini (acqua di interposizione) od ancora vi esiste nella forma di acqua di cristallizzazione. Evidentemente quest'ultima non va allontanata se non quando interessa averla la sostanza allo stato anidro.

Si hanno parecchi metodi per effettuare l'essiccamento e la scelta è subordinata allo stato fisico del corpo, alla sua natura (se è igroscopico, combustibile, se si decompone con facilità, ecc.) ed al tenore in acqua del prodotto finale. Ricordiamo a questo proposito che se è facile in generale ottenere una sostanza allo stato secco è difficile poterla conservare a lungo in tale stato se non la si raccoglie in boccette il cui tappo assicuri una chiusura ermetica od in recipienti di vetro che si chiudono per fusione alla fiamma.

Essiccamento all'aria. - Nelle sostanze solide stabili all'azione prolungata dell'aria e non igroscopiche l'eliminazione dell'acqua presente può ottenersi per semplice esposizione all'aria libera alla temperatura ordinaria e quindi per evaporazione spontanea (vedi a pag. 101), ma in questo modo non è possibile giungere ad un prodotto veramente « secco », perché l'evaporazione cessa non appena si ha equilibrio fra l'umidità dell'aria ambiente e quella tuttora esistente nella sostanza. Di più lo stato igrometrico dell'aria, la ventilazione, la temperatura, ecc. sono fattori variabilissimi che esercitano una grande influenza sullo andamento del processo; nella stagione calda ad es. si compie più rapidamente

³ Nella terminologia tecnica l'essiccamento indica anche la trasformazione di un liquido in un prodotto solido in conseguenza di reazioni chimiche di ossidazione e di polimerizzazione; così ad es. l'essiccamento degli oli siccativi.

che in tempo freddo ed egualmente in un periodo di secchezza rispetto ad uno piovoso.

La sostanza solida viene distribuita sopra un supporto idoneo collocato in un ambiente ventilato avendo cura di allargarla in strato sottile e di rimuoverla di tanto in tanto con una spatola affinché l'eliminazione dell'acqua si compia con la maggior uniformità. È bene ripararla con un velo o con una fitta rete metallica per impedire che si inquina per eventuale deposizione di pulviscolo atmosferico o di altri prodotti. È bene ricordare che durante l'essiccamento all'aria libera può venir allontanata una parte dell'acqua di cristallizzazione; ciò si verifica nelle sostanze dette « efflorescenti », come il solfato ed il carbonato di sodio.

L'essiccamento può venir effettuato altresì facendo arrivare sul prodotto una corrente di aria privata della sua umidità per passaggio attraverso uno strato sufficiente di sostanze igroscopiche (vedi in seguito). Il dispositivo occorrente in questo caso, quando si tratta di piccole quantità di prodotto, è realizzabile nel modo seguente: la sostanza, possibilmente suddivisa in particelle minute, è collocata in strato sottile su una lastra di vetro o di porcellana che si ricopre con una campana di vetro munita di due tubulature: una laterale in basso, l'altra alla sommità; si fa arrivare dalla prima, aspirandola con una tromba ad acqua, la corrente di aria essiccata per passaggio in una colonna di Fresenius riempita di pezzi di cloruro di calcio fuso o in una boccia di lavaggio contenente acido solforico concentrato. L'aria esce dalla tubolatura superiore clic si unisce alla tromba con l'interposizione di un flacone di sicurezza. Si produce in questo modo una ventilazione che provoca la rapida evaporazione dell'acqua. Nel caso che la sostanza sia sensibile alla ossidazione si sostituisce l'aria con un gas inerte: idrogeno, azoto, anidride carbonica, anch'esso preventivamente essiccato.

Quest'ultimo procedimento è applicabile anche all'essiccamento dei liquidi non volatili alla temperatura ordinaria; l'aria o la sostanza gasosa inerte, presa sempre allo stato secco, è fatta gorgogliare nel liquido posto in un pallone od in una boccia di lavaggio.

Essiccamento per raffreddamento. - Si applica quasi esclusivamente ai gas la cui umidità si condensa quando la sostanza gasosa è mantenuta per un tempo sufficiente ad una temperatura inferiore allo zero. Permette di ottenere un grado di essiccamento molto pronunciato; infatti a -20° , temperatura facilmente raggiungibile con le comuni miscele frigorifere (vedi a pag. 51), la tensione del vapor acqueo è appena di 0.7 mm. di mercurio e scende a valori ancora più piccoli se il raffreddamento è effettuato a temperatura più bassa. La quantità di vapor acqueo che rimane in un gas sottoposto per un certo tempo all'azione del freddo dipende quindi dalla temperatura.

Essiccamento per adsorzione. - La proprietà posseduta da molti corpi di fissare l'acqua per adsorzione trova qualche impiego nell'essiccamento dei prodotti chimici. Così le sostanze efflorescenti, che non possono venir essiccate

per esposizione prolungata all'aria libera o per riscaldamento perché perdono parte della loro acqua di cristallizzazione e quindi sfioriscono, sono asciugate ponendole fra alcuni fogli di carta da filtro che si rinnova con una certa frequenza sino a che l'acqua aderente ai cristalli è stata adsorbita. Al posto della carta da filtro si adoperano dei piatti di gesso o di terracotta non verniciata sui quali si dispongono i cristalli rimuovendoli di tanto in tanto con una spatola per mettere la loro superficie a contatto del corpo adsorbente.

Piccole quantità di acqua disperse in un liquido allo stato di goccioline sono trattenute per filtrazione, quasi sempre ripetuta, attraverso un filtro di carta essiccato. L'umidità presente nei gas è fissata per adsorbimento lasciandoli a contatto per qualche tempo con del « gelo di silice » od obbligandoli a passare lentamente in una colonna di Fresenius riempita di questo prodotto, che è capace di fissare con facilità il vapor acqueo ed oltre a potersi rigenerare per riscaldamento ha il notevole vantaggio di presentare una buona inerzia chimica.

Essiccamento per via chimica. - Sono numerose le sostanze che per la facilità con cui reagiscono con l'acqua anche alla temperatura ordinaria sono capaci di toglierla alle sostanze che ne contengono e quindi si comportano come agenti di essiccamento. Così per disidratare alcuni liquidi organici: etere di petrolio, ligroina, etere solforico, benzene, toluene, ecc. si ricorre al potassio, al sodio, al calcio od all'alluminio attivato. Si impiega comunemente il sodio allo stato di piccoli pezzi, di filamenti sottili oppure allo stato di amalgama, ma in alcuni casi si prestano meglio il calcio e l'alluminio reso attivo mediante mercurio. Il calcio ad es. è adatto alla disidratazione degli alcoli, per i quali non è possibile impiegare i metalli alcalini che li trasformano nei corrispondenti alcolati. I metalli vengono introdotti nel liquido con precauzione e vi sono mantenuti in agitazione sino a che tutta l'acqua ha reagito; poiché nella reazione si mette in libertà dell'idrogeno e si forma l'idrossido metallico insolubile e quindi di facile filtrazione, l'impiego di questi metalli è da escludersi quando il composto organico è suscettibile di venir ridotto dall'idrogeno od alterato dagli idrossidi.

I carburi metallici, purché nella loro decomposizione con l'acqua non diano origine ad idrocarburi liquidi, si prestano anch'essi alla disidratazione di alcuni liquidi organici. In pratica si adopera il solo carburo di calcio, ma quello fornito dal commercio è molto impuro e può cedere al liquido una parte delle sue impurezze. I nitruri, che l'acqua decompone liberando ammoniaca, non hanno sino ad oggi applicazione come agenti disidratanti.

L'anidride fosforica è un buon prodotto per l'essiccamento dei liquidi e dei gas; fissa l'acqua con molta energia trasformandosi in acido fosforico, ma a causa della sua attività chimica entra facilmente in reazione con parecchi composti organici, il che ne limita l'impiego. La calce viva è usata per disidratare l'alcol etilico e per essiccare alcuni gas, ad es. l'ammoniaca, per i quali la si sostituisce in qualche caso con la calce sodata. L'ossido di bario si comporta in modo analogo, ma reagisce con qualche alcol, ad es. l'allilico.

Largo impiego nei laboratori chimici hanno le sostanze che trovandosi allo stato anidro fissano avidamente l'acqua passando allo stato di idrati. Ricordiamo anzitutto l'acido solforico concentrato (98.6%) usato soprattutto per l'essiccamento di alcuni gas; essi sono fatti gorgogliare lentamente in una quantità sufficiente di acido posto in una bottiglia di lavaggio oppure si obbligano a passare in una colonna di Fresenius contenente dei pezzi di pietra pomice imbevuta dell'acido. La quantità di acqua fissabile dall'acido solforico concentrato non supera quella che corrisponde alla formazione del biidrato $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Il cloruro di calcio anidro è di impiego più generale; fissa rapidamente l'acqua presente nei liquidi e nei gas trasformandosi nel sale esaidrato, il quale fonde a circa 29° nella sua acqua di cristallizzazione. Lo si trova in commercio allo stato di « cloruro di calcio secco o spugnoso » in piccoli pezzi granulari, leggeri, ottenuti per riscaldamento del sale cristallizzato ad una temperatura inferiore al punto di fusione (generalmente sotto 200°) oppure allo stato di « cloruro di calcio fuso » in pezzi più o meno voluminosi preparato riscaldando il cloruro di calcio secco verso i 300° . Contengono entrambi dell'ossicloruro di calcio originatosi per idrolisi parziale durante la disidratazione del sale cristallizzato (la proporzione dell'ossicloruro è maggiore nel cloruro di calcio fuso), per cui comunicano all'acqua una reazione alcalina. La forma spugnosa per la maggior superficie presentata a causa della sua porosità, è adoperata nell'essiccamento dei gas, mentre la fusa si presta meglio per disidratare i liquidi inorganici. Il cloruro di calcio anidro non può venir adoperato per essiccare l'ammoniaca con la quale forma un prodotto di addizione e neppure gli alcoli grassi inferiori, l'alcol benzilico, alcuni esteri, fra cui il lattato di etile, con i quali dà origine a delle combinazioni doppie, diversi acidi grassi, ad es. il butirrico, l'oleico, che sono salificati in parte. Trovano impiego assai limitato alcuni altri sali di calcio: il ioduro per essiccare l'acido iodidrico, il nitrato per disidratare i vapori nitrosi.

Gli idrossidi di potassio e di sodio, preventivamente deacquificati per riscaldamento, sono utili per disidratare le basi organiche (ammine alifatiche, anilina, chinolina, ecc.); si sostituiscono con il carbonato di potassio secco. Il solfato di sodio anidro ha un'azione disidratante un po' lenta, ma si raccomanda nel trattamento della maggior parte dei liquidi organici a causa della sua inerzia chimica; però se nella sua preparazione si è portato il sale cristallizzato a temperatura eccessivamente elevata può presentare una reazione acida. Meno adoperato è il solfato di rame anidro.

Quando si tratta di disidratare un liquido con uno dei prodotti sopra accennati, questo viene introdotto nel liquido stesso e lasciato a contatto per parecchie ore agitando di tanto in tanto; il trattamento si fa alla temperatura ordinaria od a caldo, ma in qualche caso si fa bollire il liquido in apparecchio a ricadere. Se il liquido è molto denso conviene diluirlo con un solvente idoneo che poi si separa per distillazione. Quando la fissazione dell'acqua è terminata si decanta oppure si filtra sopra un filtro di carta secco il liquido deacquificato.

Volendo essiccare un gas si impiegano delle colonne di Fresenius od anche dei

tubi ad U, nei quali si pone una quantità sufficiente del prodotto disidratante allo stato di granuli (la polvere è facilmente trasportata dalla corrente gasosa), che si ricopre con un piccolo tampone di bambagia, di lana di vetro o di amianto e il gas viene obbligato ad attraversare lo strato disidratante con velocità tanto più piccola quanto minore è lo spessore dello strato. Impiegando come disidratante l'acido solforico concentrato, questo viene posto in una boccia di lavaggio od in un altro dispositivo analogo che permetta il lento gorgogliamento del gas.

Le sostanze igroscopiche sopra accennate trovano impiego anche nei così detti « essiccatori », nei quali l'acqua presente nelle sostanze solide purché non



Fig. 64. Essiccatore

efflorescenti e nei liquidi evapora poco a poco spontaneamente sino ad essiccamento praticamente completo, poiché il vapore acqueo viene fissato dal prodotto disidratante man mano che si libera. Un essiccatore molto semplice è formato da una campana di vetro che si poggia sopra un piatto di vetro o di porcellana, sul quale è stata disposta la sostanza igroscopica (l'acido solforico concentrato viene posto in un recipiente a bocca larga). Nel centro del piatto si colloca il bicchiere o la capsula contenente il prodotto da essiccare. Per meglio intercettare la comunicazione con l'aria esterna si unge il bordo della campana di sego, di vaselina o di un materiale analogo. Si prestano meglio gli essiccatori adoperati nell'analisi chimica come quelli di Fresenius, di Scheilber, ecc. sul cui fondo si pone il prodotto igroscopico, generalmente cloruro di calcio fuso, mentre la sostanza da essiccare, introdotta in una capsula od in un bicchiere si colloca nell'interno sopra un apposito sostegno metallico o in porcellana. Nell'essiccatore di Hempel il prodotto disidratante si trova in alto, il che rende più rapida la fissazione del vapore acqueo.

L'evaporazione dell'umidità viene accelerata negli essiccatori a vuoto, il cui coperchio porta un tubo a rubinetto che si unisce ad una tromba ad acqua intercalando una boccia di sicurezza (vedi a pag. 90). Onde assicurare una tenuta perfetta bisogna ogni volta pulire i bordi del recipiente, il coperchio ed anche il rubinetto con uno straccio imbevuto di alcol e poi ingrassarli moderatamente con sego, con vaselina o meglio con i grassi a base di caucciù di cui saranno date

alcune ricette di preparazione parlando della distillazione nel vuoto. In pratica non si ricorre ad un vuoto molto spinto, tanto più con gli essiccatori in vetro stampato, che potrebbero rompersi sotto un vuoto inferiore ai 100 mm. Quando l'essiccamento dell'aria è terminato si apre lentamente il rubinetto affinché l'aria rientri poco a poco.

Essiccamento per evaporazione. - Per ragioni facilmente comprensibili è questo il metodo più applicato per la disidratazione delle sostanze solide e delle liquide; l'evaporazione dell'acqua avviene rapidamente sotto l'azione del calore, il quale va mantenuto entro certi limiti legati alla particolare natura della sostanza ed in ogni caso sempre al disotto del punto di fusione o di quello di ebollizione o di sublimazione. Il procedimento in questione fa seguito alla concentrazione per riscaldamento (vedi a pag.100) quando l'evaporazione di una soluzione è spinta sino a « secchezza », vale a dire si elimina tutto il solvente in modo da ottenere la sostanza disciolta allo stato solido e secco. In tal caso se la concentrazione è stata effettuata mediante il riscaldamento del recipiente a fiamma diretta, quando il volume della soluzione è molto ridotto si continua il riscaldamento su cartone di amianto, oppure a bagno maria od a bagno di sabbia od anche in una stufa, onde evitare la rottura del recipiente. Quando la soluzione è talmente concentrata da assumere una consistenza pastosa è bene mantenerla in movimento mediante un bastoncino di vetro o di metallo affinché non si rapprenda in una massa unica che poi è difficile essiccare nell'interno; l'agitazione continuata riduce il prodotto in piccoli granuli dai quali l'acqua si elimina con facilità.

Il riscaldamento si effettua in modo analogo nel caso che si debbano essiccare delle sostanze già solide, ad es. per renderle anidre oppure dei liquidi. Dovendosi essiccare delle sostanze solide che alla temperatura a cui l'acqua si elimina passano allo stato liquido, conviene mescolarle preventivamente con un prodotto solido inerte, come sabbia silicea, granuli di quarzo, ecc. purché tale addizione non rechi danno alla ulteriore utilizzazione della sostanza secca.

Di solito l'essiccamento per evaporazione si compie nelle stufe, le quali permettono un riscaldamento graduale e controllabile ed evitano quindi possibili decomposizioni e perdite di sostanza in conseguenza di una elevazione eccessiva della temperatura. Si hanno due tipi fondamentali di stufe: quelle ad aria e le stufe a bagno di acqua o di un altro liquido.

Le prime sono costruite generalmente in rame od in alluminio foderato con cartone di amianto; quelle in lamiera di ferro, meno costose, sono sconsigliabili anche se rivestite di amianto o di vernice protettiva perché si deteriorano in breve tempo sotto l'azione dei vapori acidi che esistono sempre nei laboratori chimici. Le pareti laterali delle stufe sono di solito in lamiera semplice, ma il fondo è sempre doppio e rinforzato. Portano nella parte anteriore una porta e nella faccia superiore delle aperture regolabili che rendono possibile il rinnovo dell'aria e l'uscita del vapore proveniente dalla sostanza che essicca. Il riscaldamento è ottenuto mediante una lampada a gas oppure con resistenze elettriche; lo si man-

tiene alla temperatura voluta mediante un termoregolatore (vedi a pag. 46).

Le stufe ad acqua sono costruite analogamente ma con doppia parete in rame od in acciaio inossidabile e talora foderate di materiale diatermico;

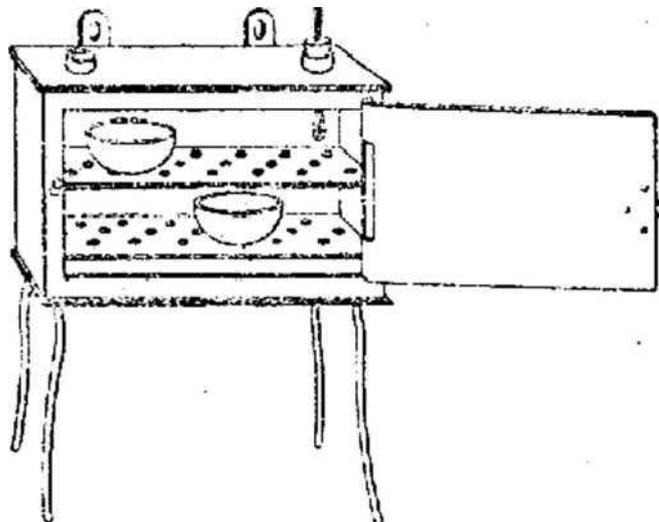


Fig. 65. Stufa ad aria

nell'intercapedine contengono dell'acqua da introdursi preferibilmente con un alimentatore a funzionamento automatico in modo da mantenere costante il livello. Il riscaldamento è ottenuto con un becco Bunsen o con resistenze elettriche; anche qui è bene far sempre uso di un termoregolatore. La temperatura che

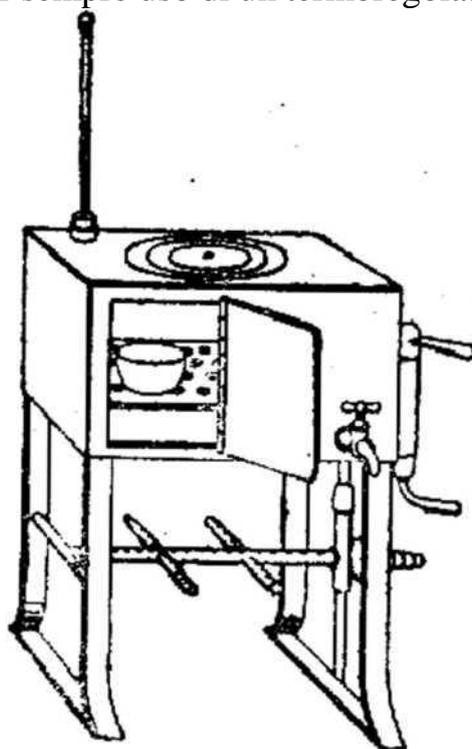


Fig. 66. Stufa ad acqua.

si raggiunge nell'interno della stufa non sorpassa mai i 97-98°. Dovendosi essiccare una sostanza a temperatura superiore si sostituisce l'acqua con un liquido a punto di ebollizione più alto. Poiché le soluzioni saline finiscono per corrodere i metalli o danno origine ad incrostazioni saline, si ricorre ad oli minerali pesanti, a toluene, xilene, glicerina, ecc. Le stufe sono allora munite di un refrigerante a

ricadere per la condensazione dei vapori del liquido funzionante da trasmettitore del calore. La classica stufa di Meyer, dalla quale derivano altri modelli di stufe a liquidi diversi, è costituita da una doppia caldaia in rame in cui si pone la sostanza da essiccare mentre nella intercapedine si introduce il liquido che trasmette il calore. Il coperchio che chiude la caldaia è munito di un termometro e di un'apertura da cui esce l'acqua vaporizzata, mentre nell'intercapedine è innestato un refrigerante verticale che condensa il vapore del liquido. La temperatura raggiunta nello spazio interno a seconda del liquido adoperato è;

toluene	107°
xilene	136°
anisolo	150°
cumene	161°

con uno scarto non superiore a 1-2°.

Poco adoperate nei laboratori sono le stufe a vuoto benché presentino notevoli vantaggi. La differenza fra il punto di ebollizione dell'acqua a pressione ridotta e la temperatura del mezzo riscaldante essendo più forte che alla pressione atmosferica, l'umidità viene eliminata rapidamente e ad una temperatura più bassa; ne consegue che sono meno facile a prodursi le alterazioni dei prodotti molto sensibili al calore. Con le pompe a vuoto rotative ed una stufa ben isolata si riesce ad essiccare in breve tempo una sostanza umida portandola ad una temperatura non superiore a 20°.

In tutte queste stufe le sostanze solide da essiccare sono collocate in una capsula o su fogli di carta da filtro e poscia introdotte nella stufa collocandole sui piani interni, i quali sono perforati a fine di rendere possibile la circolazione dell'aria. I liquidi si pongono in bicchieri preferibilmente bassi e larghi. Le soluzioni molto vischiose delle sostanze più o meno deliquescenti si distribuiscono in strato sottile su una lastra di vetro o di porcellana che poi si pone nella stufa; ad essiccamento completo si stacca la pellicola sotto la forma di scagliette che si conservano in recipienti chiusi.

In qualche caso l'eliminazione della umidità si facilita trascinando il vapor acqueo mediante i vapori di un liquido aggiunto alla sostanza da essiccare; tale liquido può essere miscibile o no con l'acqua, ma deve sciogliere la sostanza ed avere un punto di ebollizione non eccessivamente elevato. Così ad es. gli acidi grassi si disidratano addizionandoli di un po' di alcol e riscaldandoli in una stufa; l'alcol evaporando trascina seco l'acqua presente.

In tutti quei casi in cui la sostanza si altera a contatto dell'aria, l'essiccamento in stufa si compie in stufe appositamente costruite nelle quali l'aria viene allontanata e sostituita con un gas inerte: idrogeno, azoto, anidride carbonica.

XIV DISTILLAZIONE

Generalità. - La distillazione ha lo scopo di isolare da una miscela liquida uno o più costituenti portandoli mediante ebollizione allo stato di vapore, il quale viene poi condensato per raffreddamento. Costituisce un procedimento molto applicato nella preparazione dei prodotti chimici, in particolare di quelli organici, perché offre la possibilità di ottenerli allo stato puro ed è utilizzato altresì per concentrare una soluzione il cui solvente deve essere recuperato. Poiché ogni sostanza bolle ad una data temperatura, dovendo separare due o più costituenti volatili, si debbono raccogliere separatamente le diverse frazioni bollenti a temperature differenti, procedendo così alla « distillazione frazionata ». la quale prende il nome di « rettificazione » quando un liquido, già isolato per distillazione, viene nuovamente distillato per allontanare le frazioni che bollono a temperatura inferiore e superiore ancora presenti, le quali si considerano come impurezze o comunque non interessano.

La distillazione si effettua di solito alla pressione ordinaria, ma in molti casi è preferibile o necessario compierla nel vuoto. Un procedimento particolare è la « distillazione in corrente di vapore », la quale può considerarsi come una distillazione a pressione ridotta. Viene applicata anche la « distillazione secca ». in cui un composto allo stato solido viene riscaldato a temperatura più o meno elevata provocandone la sua decomposizione in prodotti che possono presentarsi alla temperatura ordinaria come solidi, liquidi o gas. La sublimazione, di cui fu fatto cenno a pag. 75, può ritenersi come la distillazione di un prodotto solido.

Gli apparecchi adoperati nei laboratori chimici per la distillazione sono formati essenzialmente da un recipiente in cui si pone la sostanza da distillare, da un termometro per il controllo della temperatura dei vapori, da un refrigerante in cui questi sono condensati e da un vaso collettore destinato ad accogliere il prodotto condensato. Nella distillazione frazionata ed in quella effettuata a pressione ridotta si impiegano anche degli apparecchi accessori, di cui ci occuperemo nei rispettivi paragrafi.

I recipienti destinati a contenere la sostanza da sottoporre alla distillazione sono le storte ed i palloni da distillare. Nelle storte si compie non solo la

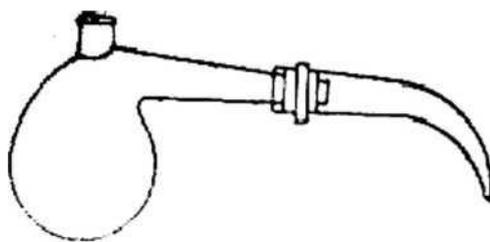


Fig. 67.

storta tubulata con allunga.

vaporizzazione dei liquidi ma anche la condensazione dei vapori. Sono costruite in vetro (preferibilmente poco fusibile come quello di Jena), in porcellana, grès, ferro, piombo, eco. e possono essere semplici o tabulate: queste ultime sono più indicate permettendo di introdurre attraverso il foro il prodotto da distillare senza imbrattare il collo della storta e di far penetrare nella parte superiore della storta stessa un termometro, un tubo ad imbuto, ecc. Il collo della storta, vale a dire la parte ripiegata ed allungata a tronco di cono, dalla cui estremità esce il distillato condensatosi nell'attraversare il collo stesso, si fa penetrare nel recipiente collettore. Quando i vapori non si condensano nel collo per insufficiente raffreddamento, si unisce il collo ad un tubo addizionale fusiforme e ripiegato verso il basso, detto « allunga », il quale termina nel collettore; le congiunzioni si fanno con tappi di sughero o di gomma, talora con semplici pezzi di tubo di gomma, in qualche caso con mastici resistenti agli acidi, oppure si impiegano storte ed allunghe con bordi smerigliati normalizzati a chiusura perfetta. Può succedere che neppure con l'allunga si riesca a raffreddare i vapori sotto il loro punto di liquefazione; in tal caso si pongono sopra il collo della storta ed anche sopra l'allunga delle pezzuole bagnate con acqua fredda e rinnovata con frequenza. Di rado si unisce la storta ad un vero refrigerante.

Le storte sono oggi d'impiego molto limitato per i molteplici inconvenienti presentati. Infatti se il liquido bolle in modo irregolare gli spruzzi arrivano nel collo e scendono nel recipiente collettore assieme al distillato; inoltre quando il liquido bolle a temperatura superiore a 100° la condensazione dei vapori nelle allunghe usuali avviene male e si hanno delle perdite. Si preferisce compiere la distillazione nei palloni.

Con liquidi a punto di ebollizione poco alto, come solfuro di carbonio, etere di petrolio, etere solforico, ecc. si può impiegare un pallone ordinario, al cui collo si adatta un tappo biforato; in uno dei fori si fa passare un termometro, nell'altro un tubo di vetro piegato a gomito (collo di oca) la cui estremità interna esce appena dal tappo, mentre l'esterna si collega al refrigerante. Negli altri casi si ricorre ai « palloni da distillare », i quali portano saldato nel collo un tubicino inclinato verso il basso secondo un angolo di $60-75^{\circ}$; il collo del pallone si chiude con un tappo attraversato da un termometro il cui bulbo si fa giungere poco al disotto dell'apertura del tubo laterale, il quale si fa penetrare nel refrigerante fissandolo in modo conveniente. I palloni si riscaldano a bagno maria se il liquido bolle sotto

i 100°, a fiamma diretta ma con l'interposizione di una rete metallica o di un cartone

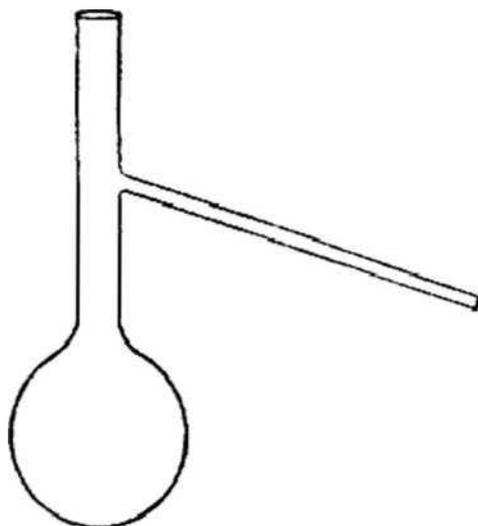


Fig. 68

Pallone da distillare

di amianto oppure a bagno di sabbia, ecc. se il liquido distilla sopra i 100°. Si deve dare la preferenza al riscaldamento effettuato con i bagni perché quello a fiamma diretta può provocare un sovrariscaldamento del liquido, particolarmente quando, verso la fine della distillazione, il liquido occupa solo più una piccola parte del fondo del pallone.

Il prodotto da distillare viene introdotto nel recipiente con l'aiuto di un imbuto la cui canuta deve oltrepassare il punto di attacco del tubo laterale, evitando così che una parte del liquido esca da questo tubo. Si regola la capacità del pallone a seconda del volume del liquido da distillare tenendo presente che esso non deve occupare più di 2/3 del recipiente ed anche meno se il liquido schiumeggia nel riscaldamento. Per i liquidi che bollendo sussultano si ricorre ai mezzi indicati a pag. 50 oppure si distillano in un pallone di Claisson, ponendo nel gomito un po' di lana di vetro per trattenere le goccioline proiettate in alto. Questi palloni sono da adoperarsi anche quando il volume del liquido da distillare è notevole e non si

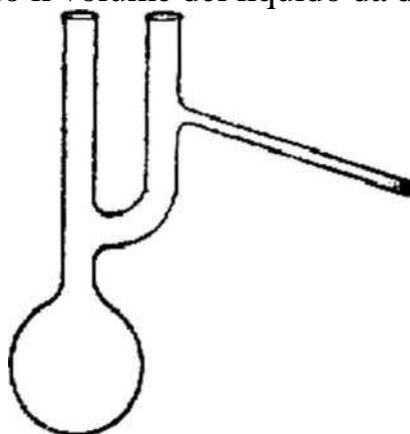


Fig. 69

Pallone di Claisson

dispone di un pallone ordinario di capacità sufficiente; in tal caso si chiude il tubo laterale con un tappo attraversato dalla cannula di una boccia a rubinetto nella quale si pone il liquido facendolo scendere poco a poco man mano che vaporizza quello introdotto nel pallone all'inizio.

La condensazione dei vapori uscenti dal pallone si compie nel refrigerante, i cui vari tipi sono stati ricordati a pag. 42. Non vengono adoperati quelli a serpentino o di tipo sferico, ma solo i refrigeranti a canna diritta raffreddati ad aria o ad acqua, la quale deve arrivare dalla parte inferiore ed uscire dall'alto. Il refrigerante, sorretto da una pinza portata da un sostegno Bunsen, va disposto in senso discendente in modo che la sua estremità inferiore penetri nel recipiente collettore.

Affinché la condensazione di vapori si compia bene si regola la lunghezza del refrigerante e la circolazione dell'acqua a seconda del punto di ebollizione del liquido e si regola pure il riscaldamento del liquido in modo che il distillato esca dal refrigerante goccia a goccia.

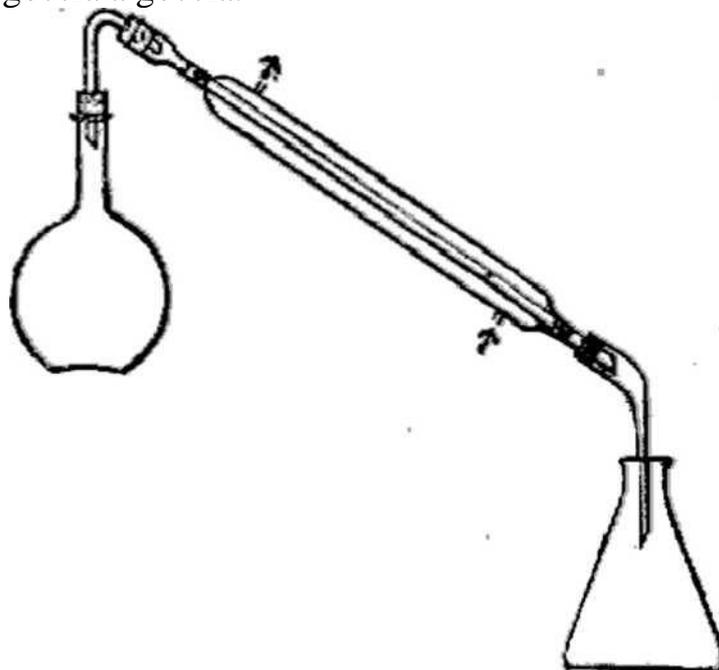


Fig. 70.

Apparecchio di distillazione con refrigerante di Liebig.

La congiunzione del pallone con il refrigerante si fa mediante un tappo di sughero o di gomma oppure, se i vapori intaccano questi tappi, con un luto a base di amianto, polvere di quarzo e silicato sodico. Vengono adoperati anche def palloni raccordabili direttamente con il refrigerante mediante un giunto a smeriglio normale, per quanto questi giunti si screpolino con facilità a contatto dei vapori caldi. Si rallenta la corrosione dei tappi comuni introducendo il tubo laterale del pallone più profondamente dell'usuale nella canna del refrigerante.

Per le sostanze che solidificano rapidamente, come il naftalene, l'antracene, ecc. il refrigerante ad aria deve essere più corto del normale, da 20 a 30 cm ed

anche soppresso; allora si fa penetrare direttamente il tubo laterale del pallone nel vaso collettore. Se la sostanza distillata solidifica nel refrigerante otturando la canna, la si fa fondere riscaldando con uniformità mediante una piccola fiamma la canna se il refrigerante è ad aria, sospendendo per qualche tempo l'arrivo

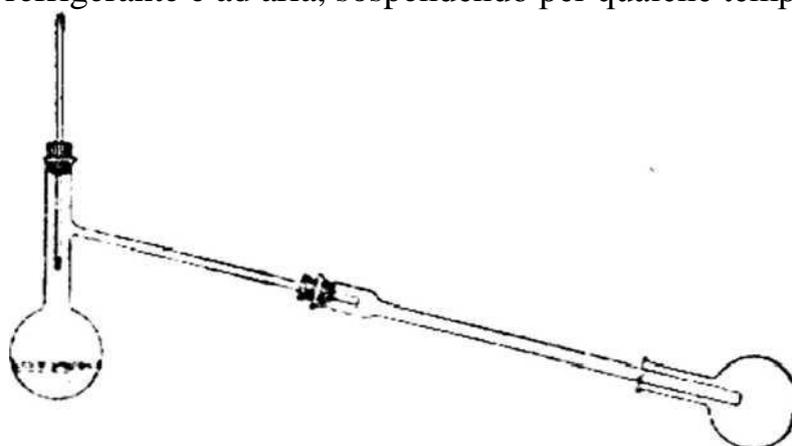


Fig. 71.

Apparecchio di distillazione con refrigerante ad aria.

dell'acqua in quello a raffreddamento per circolazione di acqua.

Quando il distillato non è volatile, non dà fumi all'aria o non viene alterato dalla umidità e dall'ossigeno atmosferico, si impiega come recipiente collettore un bicchiere od un palloncino. Se il liquido distillato va sottoposto a rettificazione conviene raccogliarlo nel pallone adoperato per la nuova distillazione; si evitano così delle perdite nel travaso. Per i liquidi facilmente volatili, igroscopici o che posseggono un odore molto sgradevole conviene unire l'estremità libera del refrigerante ad un tubo di vetro piegato a gomito che penetra attraverso un tappo biforato in una beuta; nell'altro foro passa un piccolo tubicino tirato a punta per l'uscita dell'aria. Se il distillato deve essere protetto dalla umidità, oltre ad impiegare un refrigerante ed un vaso collettore preventivamente essiccati, si adotta il dispositivo sopra descritto, ma l'estremità appuntita del tubicino si unisce ad uno o più tubi ad U riempiti di cloruro di calcio poroso o di un altro prodotto capace di fissare l'umidità dell'aria. Le sostanze facilmente ossidabili si distillano in corrente di gas inerte: idrogeno, azoto, anidride carbonica, gas illuminante purificato. Se l'anidride carbonica è l'agente atmosferico che provoca l'alterazione si fa passare dell'aria nell'apparecchio privata di questo componente per passaggio attraverso potassa caustica o calce sodata. Qualora poi la sostanza distillata sia facilmente volatile si mantiene il vaso collettore a bassa temperatura immergendolo a seconda della necessità in un bagno di acqua corrente, di ghiaccio pesto o costituito da una miscela frigorifera. Se infine il distillato emana fumi irritanti o possiede un odore assai spiacevole si distilla sempre sotto una buona cappa di aspirazione e, meglio ancora, si unisce il tubicino di vetro della beuta raccoglitrice ad un tubo di gomma più o meno lungo che si fa penetrare nell'apertura del camino della cappa in modo da evitare che i fumi si disperdano nell'ambiente.

Distillazione nel vuoto. - Dopo quanto abbiamo esposto riteniamo non vi sia nulla da aggiungere a proposito della distillazione a pressione ordinaria. La si sostituisce con quella effettuata a pressione ridotta quando le sostanze si decompongono a temperatura elevata oppure bollono a temperature troppo alte. È noto infatti che il punto di ebollizione di una data sostanza scende con il diminuire della pressione; l'abbassamento non è costante, ma per una riduzione di pressione sino a 10-15 mm. esso è di circa 100° . Così l'acido acetico bolle a 118° sotto la pressione di 760 mm. di mercurio, a 19° sotto 12 mm.

L'apparecchio adoperato nella distillazione a pressione ridotta comprende oltre al palloncino da distillare, il refrigerante ed il collettore anche una pompa a vuoto, una camera d'aria ed un vacuometro. Per gli usi ordinari le trombe ad acqua descritte a pag. 149 sono sufficienti ad assicurare un vuoto di 10-15 mm.; per pressioni inferiori si ricorre alle pompe a caduta di mercurio tipo Sprengel o più comunemente alle pompe rotative ad olio tipo Geryk, Gaede, ecc. messe in moto da un motorino elettrico. Per raggiungere il vuoto catodico (circa un milionesimo di atmosfera) nel quale talora si compiono alcune distillazioni, si adoperano delle pompe speciali.

La misura della pressione esistente nell'apparecchio di distillazione si effettua con i comuni vacuometri ad U contenenti mercurio, fissati ad una tavoletta di legno munita di piede o sostenuta da una pinza portata dallo stesso sostegno Bunsen che sorregge il refrigerante. Sono da preferirsi i vacuometri a scala mobile incisa sopra una lastrina di vetro, riempiti di mercurio bidistillato e muniti di un rubinetto che permette di isolarli quando la distillazione è terminata. Molto indicato per la misura dei vuoti è il vacuometro di Gaede, mentre i vacuometri metallici tipo Bourdon sono poco adatti essendo soggetti a guasti che ne danneggiano la precisione iniziale.

La pompa aspirante si unisce al recipiente collettore interponendo una camera d'aria o valvola di sicurezza costituita ad es., come fu detto sopra a pag. 91, da una bottiglia di Woulff a tre colli; oltre ad impedire nel caso delle trombe ad acqua che per una improvvisa caduta di pressione nella condotta, l'acqua che alimenta la pompa possa penetrare nel collettore, la camera d'aria funziona anche da regolatrice della pressione. Il vacuometro va unito direttamente a questa camera d'aria.

Come collettori si impiegano i comuni palloncini da distillare oppure le beute di Erlenmeyer adoperati nella filtrazione a pressione ridotta; il tubo laterale di questi due recipienti si unisce alla camera d'aria. Vengono altresì impiegati i dispositivi destinati a ricevere le diverse frazioni di distillato nel vuoto, di cui faremo cenno nel paragrafo seguente.

È chiaro che tutti i singoli apparecchi debbono essere collegati fra loro con congiunzioni a perfetta tenuta di aria. Si utilizzano correntemente dei tappi di gomma, ma possono servire anche quelli di sughero purché sani, con l'avvertenza di ricoprirli, una volta messi a posto, di collodio non troppo fluido o di soluzione benzenica di caucciù per renderli impermeabili.

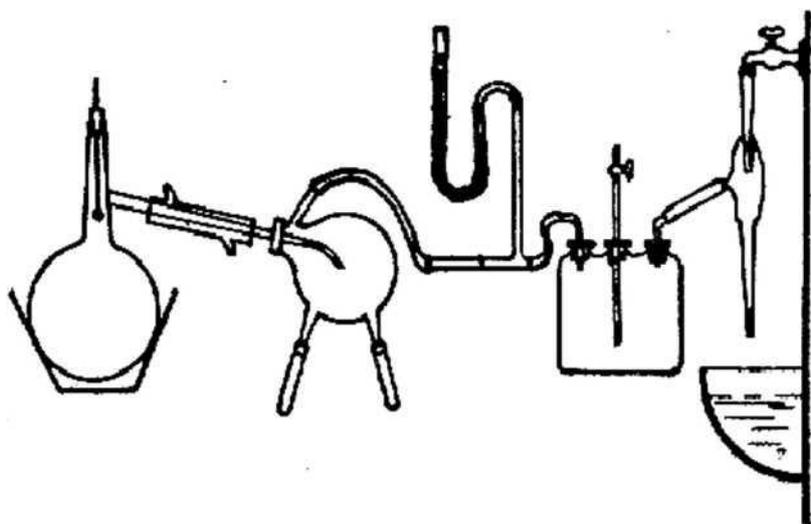


Fig. 72

Apparecchio per la distillazione nel vuoto

I tubi di gomma elastica debbono avere le pareti di spessore sufficiente per non deformarsi sotto l'azione del vuoto e si assicurano con legature eseguite mediante filo di rame o di alluminio. Una speciale cura debbono avere i rubinetti di vetro, dei quali sono preferibili quelli a foro obliquo perché permettono una miglior tenuta di vuoto; si lubrificano con lanolina anidra mista a cera oppure con particolari grassi adesivi a base di caucciù. Questi vengono preparati associando per riscaldamento un buon caucciù, preferibilmente un « crèpe pallido » con vaselina e paraffina, le cui proporzioni variano a seconda del grado di vuoto; così per vuoti ordinari si impiegano;

crèpe pallido	6	p.
vaselina	7	
paraffina 40°	1	

mentre per vuoti elevati si associano;

crèpe pallido	6	p.
vaselina	5	
paraffina 36°	1	

La vaselina da impiegarsi deve essere ben depurata ed incapace di dare origine a prodotti aventi una struttura granulosa. Le paraffine a punto di fusione compreso fra 36° e 40° sono quelle che forniscono i migliori risultati. I tre ingredienti sono uniti intimamente riscaldandoli per 120-200 ore ad una temperatura di 150-155°; la miscela è poi raffreddata rapidamente e tenuta in un luogo fresco per 10-12 giorni prima di usarla. Se ne distribuisce una piccola quantità in due strisce parallele sul maschio lontano dai fori, si riscalda poi dolcemente per provocare la quasi fusione del lubrificante, si lascia raffreddare, si innesta il maschio nel rubinetto forzandolo leggermente e poi lo si fa girare più volte. Purtroppo anche con questi grassi la tenuta dei rubinetti di vetro diminuisce poco a poco con l'uso in conseguenza di incrinature nelle parti smerigliate.

Prima di iniziare la distillazione si deve sempre provare se l'apparecchio tiene il vuoto, ripassando se occorre le congiunzioni con del collodio o con la soluzione

di caucciù, poi quando il vacuometro segna il vuoto desiderato con un valore costante si distilla. Ad operazione terminata si chiude il rubinetto del vacuometro, si apre poco a poco quello della camera di aria per ristabilire lentamente la pressione atmosferica; solo dopo si chiude la pompa e si smontano le diverse parti dell'apparecchio.

Distillazione frazionata. - La distillazione ordinaria può venir considerata come una distillazione frazionata semplificata, ma questa si conduce in modo sistematico quando si debbono raccogliere separatamente i diversi , costituenti di una miscela a seconda del loro punto di ebollizione. È chiaro che la separazione è tanto più difficile quanto più vicini fra loro sono i punti di ebollizione ed infatti non è praticamente possibile isolare con una unica distillazione dalla loro miscela i tre xileni che bollono rispettivamente a 142° , 139° e 137° .

Sotto ponendo alla distillazione una miscela omogenea i cui componenti abbiano dei punti di ebollizione alquanto intervallati, vaporizza dapprima la sostanza che bolle alla temperatura più bassa, ma poi con il crescere della temperatura il vapore contiene oltre a questa una certa quantità del costituente caratterizzato dal punto di ebollizione più elevato, la cui percentuale cresce man mano che la temperatura si innalza e solo verso la fine il vapore è formato da quest'ultima sostanza. Ne deriva che seguendo le indicazioni del termometro non si raccolgono i costituenti allo stato puro, bensì delle frazioni a composizione variabile che si possono scindere nei componenti soltanto assoggettandole a distillazioni successive.

Nel caso più semplice di una miscela binaria A + B, il cui componente A bolle a temperatura inferiore a B, si raccolgono nella prima distillazione a dati intervalli di temperatura ad es. tre frazioni: la prima contenente in prevalenza il prodotto A, la seconda formata da una miscela di A e B. la terza nella quale predomina il prodotto B. Sotto ponendo la prima e la terza frazione ad una nuova distillazione e raccogliendo separatamente le porzioni che distillano nei medesimi intervalli di temperatura precedenti si hanno altre tre frazioni, di cui la prima è più ricca in A e la terza in B, mentre l'intermedia sarà sempre costituita da una miscela di A e B. Ripetendo ancora il frazionamento si giunge ad avere una porzione di liquido contenente il solo prodotto A ed un'altra formata esclusivamente dal prodotto B. In pratica si riduce il numero dei frazionamenti e le perdite corrispondenti alle frazioni intermedie conducendo l'operazione nel modo seguente: effettuata la prima separazione in tre frazioni, si ridistilla la prima nei medesimi intervalli di temperatura stabiliti precedentemente, ma quando è stato raggiunto il limite superiore del primo intervallo, si tronca la distillazione, si aggiunge al residuo la seconda frazione e si distilla raccogliendo nuovamente in una prima frazione quanto bolle nel primo intervallo di temperatura; poi in una nuova frazione quanto bolle nel secondo intervallo. Non appena è raggiunto il limite superiore del secondo frazionamento si arresta di nuovo la distillazione, si aggiunge al residuo la terza frazione ottenuta nella prima distillazione e si torna a distillare

e così di seguito. Di solito quando la miscela binaria è costituita da due prodotti a punto di ebollizione sufficientemente distanti la separazione è completa dopo due frazionamenti effettuati nel modo indicato, ma se la miscela è più complessa è necessario sottoporre le frazioni intermedie a ripetute distillazioni frazionate.

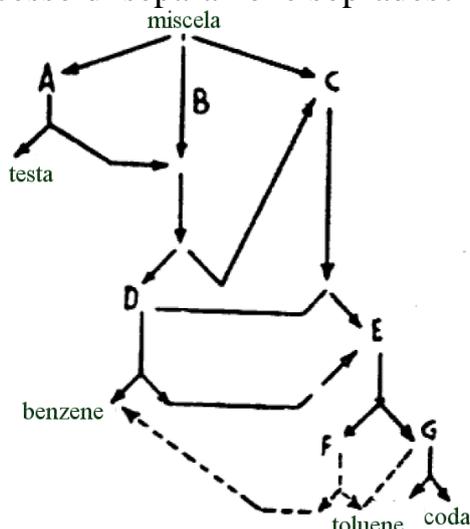
Un esempio pratico servirà a chiarire meglio il procedimento. Supponiamo di partire da un benzolo tecnico contenente principalmente benzene (p. di ebollizione 80°) e toluene (p. di ebollizione 111°). Distillandone 100 cm^3 , si raccolgono separatamente le tre frazioni seguenti entro i sottoindicati limiti di temperatura:

frazione A	da	50	a	85°	.	.	49 cm^3
» B	»	85	a	100°	.	.	37
» C	»	100	a	115°	.	.	14

Ridistillando la frazione A si raccolgono da parte 2 cm^2 di liquido distillante prima di 80° e contenenti delle impurità formate da idrocarburi alifatici; tale liquido costituisce ciò che nel linguaggio tecnico è chiamato «testa». Al residuo si aggiunge la frazione B e si torna a distillare raccogliendo 58 cm^3 bollenti fra 80 e 85° e costituenti la frazione D. Il nuovo residuo viene unito alla frazione C e la miscela è sottoposta a distillazione raccogliendo 3 cm^3 che passano fra 80 e 85° e che si aggiungono alla precedente frazione D e 37 cm^3 che bollono a temperatura superiore e che formano la nuova frazione E. Si procede alla distillazione del liquido D raccogliendo 59 cm^3 di liquido bollente a 80° e 2 cm^3 di residuo che si aggiunge alla frazione E; da questa miscela per distillazione si ottengono 5 cm^3 di frazione F bollenti da 85 a 100° e 34 cm^3 di residuo che chiameremo G. Trascurando F (da cui si può ricavare 1 cm^3 di liquido bollente a 80°) e sottoponendo G a nuova distillazione si ottengono 30 cm^3 di liquido bollente a 111° con 4 cm^3 di residuo, cioè di «coda». Sono quindi stati raccolti:

testa	2 cm^3
benzene	59
toluene	30
coda	4

trascurando come è stato detto la frazione F del volume di 5 cm^3 . Lo schema qui riportato riassume il processo di separazione sopradescritto:



La distillazione frazionata può venir condotta tanto alla pressione ordinaria quanto nel vuoto; in quest'ultimo caso la separazione dei componenti è in generale resa più facile. Si debbono naturalmente sostituire i vasi collettori ordinari con degli apparecchi appositi che permettino di raccogliere le diverse frazioni senza dovere interrompere la distillazione. Sono stati ideati vari tipi di collettori, fra cui ricorderemo i classici modelli di Bruhl e di Bredt. Il primo è formato da un grande recipiente cilindrico di vetro in cui si fa il vuoto collegando la tubulatura posta sul fondo con la pompa; attraverso al suo coperchio a tenuta di aria penetra un bastoncino di vetro portante un doppio sostegno destinato a ricevere quattro o più tubi da saggi o recipienti analoghi disposti circolarmente e nei quali si raccolgono le frazioni distillate. Il sistema si può fare ruotare mediante l'impugnatura esterna. Nel vaso cilindrico penetra l'estremità del refrigerante, la quale termina esattamente sopra uno dei tubi da saggi. Quando questo ha raccolto la frazione desiderata si fa ruotare il sostegno in modo da portare un altro recipiente sotto il refrigerante e si raccoglie la frazione successiva.

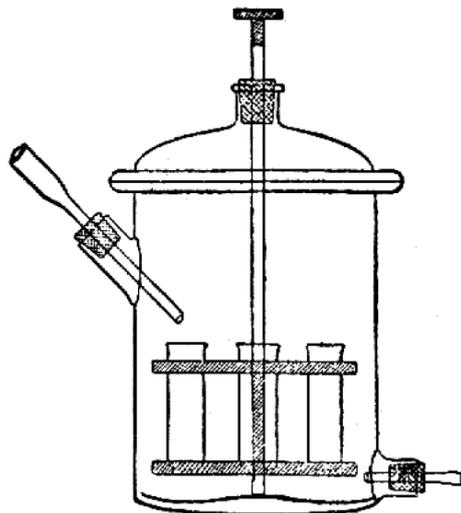


Fig. 73.
Collettore di Brühl

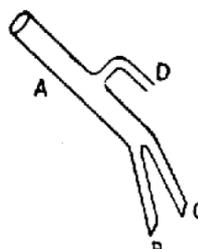


Fig. 74.
Collettore di Bredt

Il collettore di Bredt, assai semplice, consiste in un grosso tubo A sul quale sono saldati due tubetti B e C posti in piani diversi e la cui estremità è tagliata a bisello per render più facile il gocciolamento del liquido; una terza tubulatura D è innestata più in alto e serve ad unire il collettore alla pompa. Si fa penetrare, fissandola con un tappo di gomma, l'estremità del refrigerante nel tubo A mentre si uniscono i tubi B e C, sempre mediante tappi di gomma, ai recipienti destinati a raccogliere le frazioni liquide. Facendo girare opportunamente l'apparecchio si fa in modo che il distillato scenda soltanto in uno dei tubetti sino a che è stata raccolta la frazione desiderata, poi si sposta il tubo A affinché il liquido scenda dall'altro tubetto. La fig. 75 rappresenta il collettore di Pauly.

Un apparecchio assai comodo per il frazionamento nel vuoto è quello proposto da André.

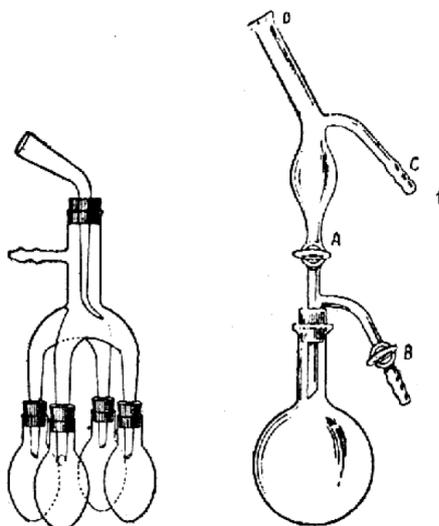


Fig. 75 Collettore di Pauly Fig. 76 Collettore di André

Come è indicato nella fig. 76, è costituito da una piccola allunga fusiforme il cui collo leggermente inclinato D porta alla base una tubulatura C, mentre sul fondo dell'allunga è saldato un rubinetto A sotto il quale si trova una seconda tubulatura munita di un tubo a rubinetto B. Il tubo verticale si fa penetrare nel recipiente raccoglitore, ad es. un palloncino; i tubi C e B si uniscono a due pompe distinte e nella parte superiore del collo D si fa penetrare l'estremità del refrigerante.

Quando comincia a condensarsi il distillato aprendo il rubinetto A e chiudendo B si lascia scendere nel palloncino la frazione desiderata, poi si chiude il rubinetto A per cui il liquido che continua a distillare si raccoglie nell'allunga. Aprendo B, dopo aver staccato la pompa, l'aria penetra nel recipiente raccoglitore che si stacca versando il contenuto in un altro recipiente adatto. Si rimette il palloncino al suo posto *t* si collega nuovamente B alla pompa. Quando l'aria contenuta nel palloncino è evacuata si chiude il rubinetto B, si apre A lasciando effluire il liquido dall'allunga nel palloncino e si continua a distillare sino a che tutta la frazione è stata raccolta. Si ricominciano le operazioni nello stesso modo per le frazioni successive.

Quando il prodotto da distillare è costituito da liquidi a punto di ebollizione alquanto vicini, la loro separazione richiede l'impiego dei « rettificatori o deflemmatori », i quali si sovrappongono al pallone da distillare unendoli in alto con il refrigerante discendente. Nella forma più semplice il rettificatore è formato da un tubo di vetro di diametro assai più grande del collo del pallone. In conseguenza del raffreddamento provocato dall'aria esterna il vapore che sale dal tubo subisce una condensazione parziale; il liquido che scende viene a contatto con

Pallone con rettificatore di Wurtz a tre bolle (a sinistra). Rettificatore di Hempel (a destra).

il vapore e fra le due fasi si compie uno scambio dei componenti: il liquido cede al vapore più caldo il componente di maggior volatilità, mentre il vapore cede al liquido il componente meno volatile. Ne viene in conseguenza che alla sommità del rettificatore, se esso è sufficientemente lungo, i vapori sono costituiti quasi esclusivamente dal prodotto più volatile, il quale si condensa nel refrigerante. È ovvio che l'effetto è tanto maggiore quanto più intimo è il contatto fra il liquido che scende ed il vapore che esce dal pallone, ciò si raggiunge con i rettificatori a bolle, con i quali si evita anche l'impiego di tubi molto lunghi. Vengono adoperati i tubi rettificatori di Wurtz a due o tre bolle, quello di Le Bel e Hen-

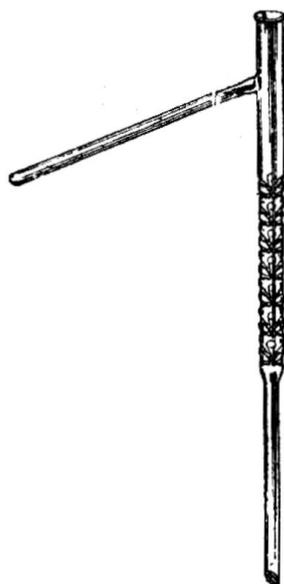


Fig. 79.

Rettificatore di Vigreux.

ninger le cui bolle portano un tubicino laterale che riconduce nella bolla inferiore il liquido condensato nella bolla sovrastante; alcuni tipi di questo rettificatore portano nella strozzatura delle bolle delle reticelle di platino che raccolgono il liquido condensato, attraverso il quale debbono gorgogliare i vapori che ascendono, Rettificatori a bolle di buon effetto sono quelli di Norton e Otten, di Glinsky, ecc. Assai usato nei laboratori chimici è il tubo di rettificazione di Hempel, il cui tubo ascendente è riempito di perline di vetro che aumentano notevolmente la superficie di contatto fra il liquido ed il vapore, obbligandoli a procedere lungo un percorso più lungo e tortuoso. Ottima è anche la colonna rettificatrice di Vigreux, la quale presenta nell'interno un gran numero di punte di vetro disposte a corona e formanti alternativamente delle specie di coni rovesciati e di piani; i primi guidano le goccioline di liquido condensato nel centro dei primi, da cui discendono poco a poco sempre lambite dai vapori.

Nel caso che i vapori sollevantisi dal prodotto in distillazione intacchino il sughero o la gomma i rettificatori debbono essere saldati direttamente al collo del palloncino ed al refrigerante oppure esservi collegati mediante raccordi di vetro smerigliato.

Convieni talvolta, allo scopo di raggiungere la condensazione più completa del costituente meno volatile, sostituire l'effetto refrigerante dell'aria esterna, troppo variabile ed anche decrescente quando si deve distillare un volume notevole di liquido, con quello esercitato da un liquido fatto circolare attorno al rettificatore; la temperatura del liquido, quasi sempre acqua, si mantiene corrispondente al punto di ebollizione del componente più volatile. Il tubo rettificatore è quindi circondato da un manicotto pure in vetro nel quale circola il liquido refrigerante.

Tutte le colonne di rettificazione adoperate nei laboratori presentano l'inconveniente di una rilevante dispersione di calore, specialmente quando il vapore ha una temperatura superiore a 100°; le perdite crescono progressivamente con la lunghezza della colonna. Un rivestimento calorifugo in cartone o tela di amianto limita le perdite, ma impedisce di osservare le condensazioni che avvengono nell'interno. Inoltre i rettificatori da laboratorio funzionano meno regolarmente delle colonne rettificatrici a piani usate nell'industria per cui quando è possibile, conviene servirsi dei piccoli apparecchi rettificatori a piani simili a quelli industriali, che alcune Case costruiscono con una capacità variante da 5 a 10 l.

Non è possibile separare anche con un buon rettificatore, due liquidi miscibili fra loro quando essi formano, in un determinato rapporto, un sistema caratterizzato da un punto di ebollizione costante, minore o superiore a quello del costituente più volatile. Esempio classico del primo caso è la miscela formata da 95,6 % di alcol etilico e 4,4 % di acqua, la quale bolle a 78°,27, mentre l'alcol anidro bolle a 78°,3; è per questo motivo che per distillazione dell'alcol acquoso anche in apparecchio rettificatore a piani non si riesce ad ottenere l'alcol ad una gradazione superiore ai 95°.6. Esempio pure tipico di miscela avente un punto di ebollizione maggiore di quello del costituente dotato di maggior volatilità è la miscela formata da 98,3 % di acido solforico e 2,7 % di acqua, la quale distilla inalterata a 336°, mentre l'acido solforico anidro bolle a 290°. Queste miscele azeotropiche che si comportano come composti chimici definiti per la costanza del punto di ebollizione si separano nei loro costituenti quando si distillano in presenza di un terzo liquido miscibile soltanto con uno dei costituenti. Così se si distilla una miscela di alcol idratato e di benzene a 64°,85 passa una mescolanza a composizione costante formata da 18,5% di alcol, 74 % di benzene e 7,6 % di acqua sino a che tutta l'acqua è eliminata; la temperatura sale in seguito a 68°,25 e la composizione del vapore corrisponde a 32,4 % di alcol e 67,6 % di benzene. Quando anche tutto il benzene è in tal modo allontanato distilla l'alcol anidro a 78°,3. Invece di benzene si può adoperare tetracloruro di carbonio, cloroformio, ecc.

Distillazione in corrente di vapore. - Molte sostanze che distillano sotto la pressione atmosferica a temperatura assai elevata, alla quale tendono a decomporci, sono suscettibili di venir trascinate dal vapor acqueo; si isolano per conseguenza distillandole in presenza di acqua. Questo procedimento, come abbiamo

ricordato al principio del capitolo, può considerarsi come una distillazione a pressione ridotta. Infatti in una miscela di due liquidi non miscibili fra loro le loro tensioni di vapore sono additive, per cui la miscela bolle quando la somma delle tensioni dei vapori dei componenti eguaglia la pressione atmosferica.

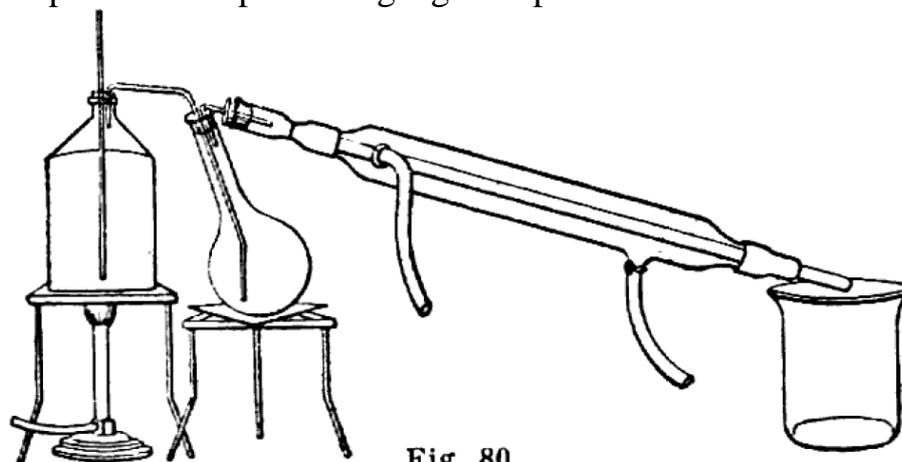


Fig. 80
Dispositivo per la distillazione in corrente di vapore

Così l'anilina bolle a 180^{u} sotto la pressione ordinaria, ma iniettando in essa del vapore acqueo la tensione dei vapori di anilina si aggiunge a quella del vapore acqueo e già alla temperatura di circa 98° la somma delle due tensioni raggiunge i 760 mm di mercurio; l'anilina volatilizza quindi a questa temperatura. La miscela di vapori di anilina e di vapore acqueo condensandosi nel refrigerante lascia separare l'anilina dall'acqua.

La distillazione in corrente di vapore offre quindi notevoli vantaggi, soprattutto quando la sostanza da isolare ha peso molecolare elevato (tanto esso è maggiore tanto più grande è la quantità trascinata) ed è praticamente non miscibile con l'acqua; se lo è parzialmente per recuperare quella rimasta disciolta bisogna ricorrere alla estrazione della soluzione acquosa con un solvente opportuno.

Si potrebbe distillare direttamente il liquido addizionato di acqua, ma in tal caso oltre alla necessità di sostituire di tanto in tanto l'acqua vaporizzata, l'ebollizione è accompagnata da sussulti e da proiezioni. Si preferisce inviare nel liquido una corrente di vapore proveniente dall'esterno. Se non si dispone di una canalizzazione di vapore acqueo, come si ha in qualche laboratorio chimico attrezzato modernamente, si adopera il dispositivo rappresentato dalla fig. 80. È costituito da un recipiente cilindrico in lamiera (si può sostituirlo anche con un grosso pallone) in cui si fa bollire dell'acqua; al collo si adatta un tappo di sughero attraversato da un tubo di sicurezza e da un tubo piegato a gomito per l'uscita del vapore. Questo secondo tubo si fa penetrare sino al fondo del pallone contenente il liquido da distillare, pallone che si tiene alquanto inclinato onde evitare che eventuali spruzzi passino nel refrigerante. Il vapore acqueo gorgogliando nel liquido trascina la sostanza che interessa allontanare; la miscela si condensa nel refrigerante ed il distillato si raccoglie in un recipiente adatto, il

quale può essere una « boccia fiorentina », assai comoda per la separazione continua del prodotto o dell'acqua a seconda del peso specifico del primo. La capacità pallone va regolata in modo che il liquido lo riempia non oltre la metà e poiché le prime porzioni di vapor acqueo che gorgogliano nel liquido si condensano nel riscaldarlo aumentando il volume della massa liquida, si riscalda il pallone con una piccola fiamma o a bagno.



Fig. 81
Boccia fiorentina

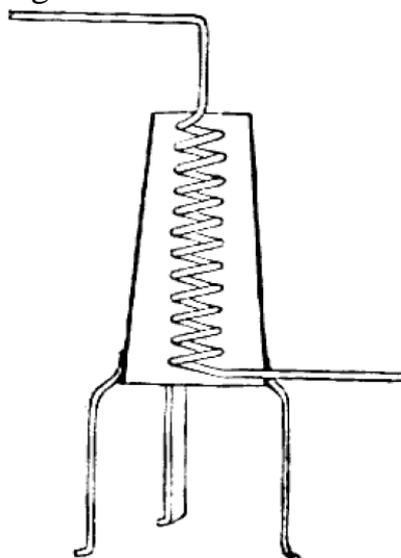


Fig. 82
Serpentino per la produzione
di vapor acqueo surriscaldato

Solo quando è stata raggiunta una temperatura sufficientemente elevata perché il vapore acqueo non possa più condensarsi si fa passare il vapore collegando il recipiente cilindrico al pallone. A distillazione terminata, che si riconosce perché l'acqua che esce dal refrigerante non appare più torbida per la presenza di goccioline del liquido trascinato, si stacca il generatore di vapore prima di cessare il riscaldamento del pallone.

Sostanze di limitata volatilità, come acidi grassi superiori, domandano l'impiego di vapor acqueo surriscaldato (150-300°), il quale si ottiene facendo passare il vapore che esce dal generatore in un serpentino di ferro o di rame riscaldato direttamente con uno o più lampade Bunsen, oppure indirettamente con un bagno di paraffina, il quale permette un miglior controllo della temperatura.

Il vapor acqueo si sostituisce in qualche caso con i vapori di un altro liquido non miscibile con la sostanza da distillare od anche con un gas inerte.

Distillazione secca. - Nella distillazione secca, che è un processo parzialmente distruttivo, le sostanze solide non volatili sono portate ad una temperatura elevata per provocarne la decomposizione in prodotti diversi, i quali vengono recuperati con metodi ordinari adattati alla loro natura ed al loro stato fisico.

L'apparecchio adoperato è una storta in vetro duro, in terracotta, in grès od in ferro, munita di tubulatura che serve alla introduzione della sostanza ed even-

tualmente a quella di un termometro. L'estremità della storta si collega occorrendo ad un refrigerante, che termina nel recipiente collettore dei prodotti distillati. Se l'operazione va effettuata a pressione ridotta si innesta al dispositivo la solita pompa a vuoto. In mancanza della storta si può adoperare uno dei recipienti di ferro usati per il trasporto del mercurio, sostituendo il loro tappo a vite con un tubo di ferro piegato a gomito che viene unito mediante un tappo avvitato. Il riscaldamento viene fatto sovente a fiamma diretta, ma a causa della poco buona conducibilità termica che in generale è tipica delle sostanze solide lavorate, esso causa dei soprariscaldamenti locali e quindi delle decomposizioni irregolari, non di rado soverchiamente distruttive. È quindi preferibile il riscaldamento della storta in bagno di sabbia, di olio minerale o di metallo.

Se la materia prima lavorata tende a fondere in una massa vischiosa è bene mescolarla preventivamente con della sabbia silicea od altro materiale inerte, infusibile e non decomponibile alla temperatura a cui si porta il prodotto da distillare. Se invece questo durante la sua decomposizione schiumeggia fortemente, oltre ad impiegare una storta di capacità maggiore dell'ordinario, si regola il riscaldamento in modo da diminuire il volume della schiuma evitando che essa effluisca dal collo della storta. In qualche caso interessa che la distillazione ed anche il raffreddamento del residuo si effettuino al riparo dall'aria; si fa allora passare nella storta, attraverso la sua tubulatura una corrente di gas inerte, ad es. anidride carbonica.

INDICE

I. Il laboratorio chimico

Generalità, pag. 5 - Il locale, pag. 5 - Vetriere e porcellane, pag. 7 - Sostegni, pag. 9 - Agitatori, pag. 11 - Tappi, pag. 13.

II. Lavorazione del vetro

Generalità, pag. 16 - Taglio dei tubi, pag. 18 - Bordatura di un tubo, pag. 19 - Piegatura dei tubi, pag. 20 - Tiratura a punta di un tubo, pag. 21 - Chiusura dei tubi, pag. 22 - Soffiatura di una bolla, pag. 23 - Svasatura di un tubo, pag. 35 - Foratura del vetro, pag. 24 - Saldatura dei tubi, pag. 24 - Riparazione di un tubo fessurato, pag. 25 - Saldatura di un filo di platino nel vetro, pag. 27 - Incisione del vetro, pag. 27 - Argentatura del vetro, pag. 28 - Platinatura del vetro, pag. 30.

III. Riscaldamento

Sorgenti di calore, pag. 31 - Riscaldamento diretto, pag. 31 - Riscaldamento a bagno, pag. 36 - Riscaldamento elettrico, pag. 38 - Riscaldamento con vapore diretto, pag. 39 - Riscaldamento in apparecchio a ricadere, pag. 40 - Riscaldamento sotto pressione, pag. 42 - Termometri, pag. 44 - Termostati, pag. 45 - Fusione, pag. 48 - Ebollizione, pag. 49.

IV. Raffreddamento

Generalità, pag. 51

V. Polverizzazione

Generalità, pag. 54

VI. Soluzione

Generalità, pag. 57 - Soluzioni fisiche, pag. 57 - Soluzioni chimiche, pag. 56

VII. Estrazione

Generalità, pag. 60 - Estrazione delle sostanze solide, pag. 60 - Estrazione dei liquidi, pag. 65 - Estrazione dei gas, pag. 67

VIII. Decolorazione

Generalità, pag. 69

IX. Precipitazione

Generalità, pag. 71 - Precipitazione fisica, pag. 71 - Flocculazione, pag. 71 - Precipitazione chimica, pag. 72.

X. Cristallizzazione

Generalità, pag. 74 - Cristallizzazione per fusione, pag. 74 - Cristallizzazione per sublimazione, pag. 75 - Cristallizzazione delle soluzioni, pag. 76 - Cristallizzazione frazionata, pag. 80

XI. Filtrazione

Generalità, pag. 82 - Decantazione, pag. 82 - Chiarificazione, pag. 83 - Filtrazione, pag. 85 - Filtrazione alla pressione ordinaria, pag. 86 - Filtrazione sotto pressione, pag. 89 - Filtrazione per aspirazione, pag. 90 - Ultrafiltrazione, pag. 93 - Lavaggio del residuo filtrato, pag. 95 - Centrifugazione, pag. 96 - Dialisi, pag. 97.

XII. Concentrazione

Generalità, pag. 99 - Concentrazione alla temperatura ordinaria, pag. 100 - Concentrazione per riscaldamento alla pressione ordinaria, pag. 100 - Concentrazione nel vuoto, pag. 101.

XIII. Essiccamento

Generalità, pag. 104 - Essiccamento all'aria, pag. 104 - Essiccamento per raffreddamento, pag. 105 - Essiccamento per adsorzione, pag. 105 - Essiccamento per via chimica, pag. 106 - Essiccamento per evaporazione, pag. 109.

XIV. Distillazione

Generalità, pag. 112 - Distillazione nei vuoto, pag. 117 - Distillazione frazionata, pag. 119 - Distillazione in corrente di vapore, pag. 125 - Distillazione secca, pag. 127.