



picrico. Basta di solito scomporre una quantità pesata del picrato con acqua ammoniacale, separare per filtrazione o per estrazione con un solvente organico la sostanza spostata, evaporare la soluzione ammoniacale e pesare il residuo di picrato di ammonio.

Indicando con  $a$  e  $b$  i due pesi, quello del picrato organico e quello del picrato di ammonio, il peso equivalente cercato, che spesso coincide col peso molecolare (ma può essere anche un sottomultiplo di questo, più di rado un multiplo), viene dato dalla seguente formula:

$$\text{peso equivalente} = 246 \times \frac{a}{b} - 229.$$

Non sempre però è possibile seguire questo metodo così semplice e preciso. Talvolta la sostanza spostata è pure essa un fenolo od un acido od una sostanza, per questi o per altri motivi, solubile in acqua ammoniacale. In tal caso si supera la difficoltà, sempre che la base sia incolore o scarsamente colorata, determinando l'acido picrico, anzichè per pesata, per via colorimetrica per confronto con una soluzione ammoniacale di acido picrico a titolo noto. Ma se la sostanza legata all'acido picrico è pur'essa colorata o se, ancora, in ambiente ammoniacale subisce trasformazioni di colore, occorrerebbe scomporre il picrato con acidi forti, con un solvente estrarre l'acido picrico e successivamente dosarlo: questo procedimento però conduce facilmente a perdite e quindi a risultati poco precisi.

Tutte queste difficoltà si sono incontrate nell'analisi del picrato della certuna, la cui base è colorata, piuttosto alterabile, facilmente ossidabile all'aria, specialmente in soluzione ammoniacale.

Alla prova di fusione il picrato della certuna si decompone fra  $80^\circ$  e  $90^\circ$ ; è poco solubile in acqua, di più in alcole, si scioglie completamente in ammoniaca ed alcole. Questa soluzione, diluita con molta acqua, presenta dapprima un colore giallo aranciato che col tempo diventa verde sporco, mentre si deposita al fondo una sostanza insolubile in acqua, ma solubile in alcole, di colore verde intenso.

Si è pensato che l'aggiunta di un opportuno riducente, mentre poteva rendere stabile la soluzione ammoniacale della base (di per se stessa di color roseo-bruno chiaro), dall'altro poteva ridurre in modo quantitativo l'acido picrico con formazione di un prodotto di riduzione ben definito.

A tale scopo si presta molto bene il polisolfuro di ammonio (il comune solfuro di ammonio giallo del reagentario) il quale mentre preserva dall'ossidazione la base fenolica, riduce quantitativamente l'acido picrico ad acido picrammico di colore così intenso a confronto del quale il colore della base risulta trascurabile.

Come si dirà nella parte sperimentale, si è superata così ogni difficoltà e si è potuto determinare con buona precisione il peso equivalente della base in esame.

4) *Confronto con il prodotto originario fatto con i metodi della analisi riptografica.* Nella prima Nota sull'analisi riptografica <sup>(2)</sup> abbiamo indicato alcune applicazioni di questo metodo di ricerca, la cui utilità è stata confermata da successive esperienze non ancora pubblicate. Abbiamo evitato di insistere sulla teoria del metodo che già allora per nostro conto avevamo sviluppato, in attesa di poter raccogliere una quantità di risultati sufficiente per confermarla sperimentalmente. Sperando di poter presto ritornare di proposito sull'argomento, rendiamo noti per ora i risultati ottenuti con la certuna.

La determinazione del titolo, ossia della quantità di base contenuta nella polvere o nelle compresse in esame, non aveva per noi grande interesse: una volta che si potesse dimostrare che la sostanza in esame contiene una sola base organica, la quantità di questa poteva venir determinata anche con una semplice determinazione di azoto o con il metodo volumetrico al nitrito che riportiamo nella parte sperimentale.

A noi interessava, evidentemente, il riconoscimento qualitativo di quella base, la identità o la diversità con la base di confronto.

E' per questo che nella separazione della base dall'acido metileno-ossi-naftoico non ci siamo preoccupati di ottenere una estrazione quantitativa bensì di evitare sicuramente ogni alterazione del prodotto.

I risultati che abbiamo ottenuti seguendo il metodo descritto nella parte sperimentale sono riassunti nei diagrammi da *a* a *g* della fig. 1, che si riferiscono rispettivamente ai prodotti: A, B, C, D ed alle miscele press'a poco a parti uguali di A + B, B + D, e A + B + D.

a) I diagrammi di precipitazione *a*, *b*, *c* e *d*, relativi ai prodotti A, B, C e D sono costituiti da una sola curva continua: è molto proba-

<sup>(2)</sup> V. nota <sup>(1)</sup>.

bile, cioè, che l'acido picrico abbia precipitato una sola specie chimica e che quindi ciascun prodotto contenga una sola base organica.

b) Anche i diagrammi *e*, *f* e *g*, ottenuti con le miscele sopraindicate, sono costituiti da una sola curva continua. Dalla soluzione esaminata, l'acido picrico avrebbe precipitato una sola specie chimica, ciò

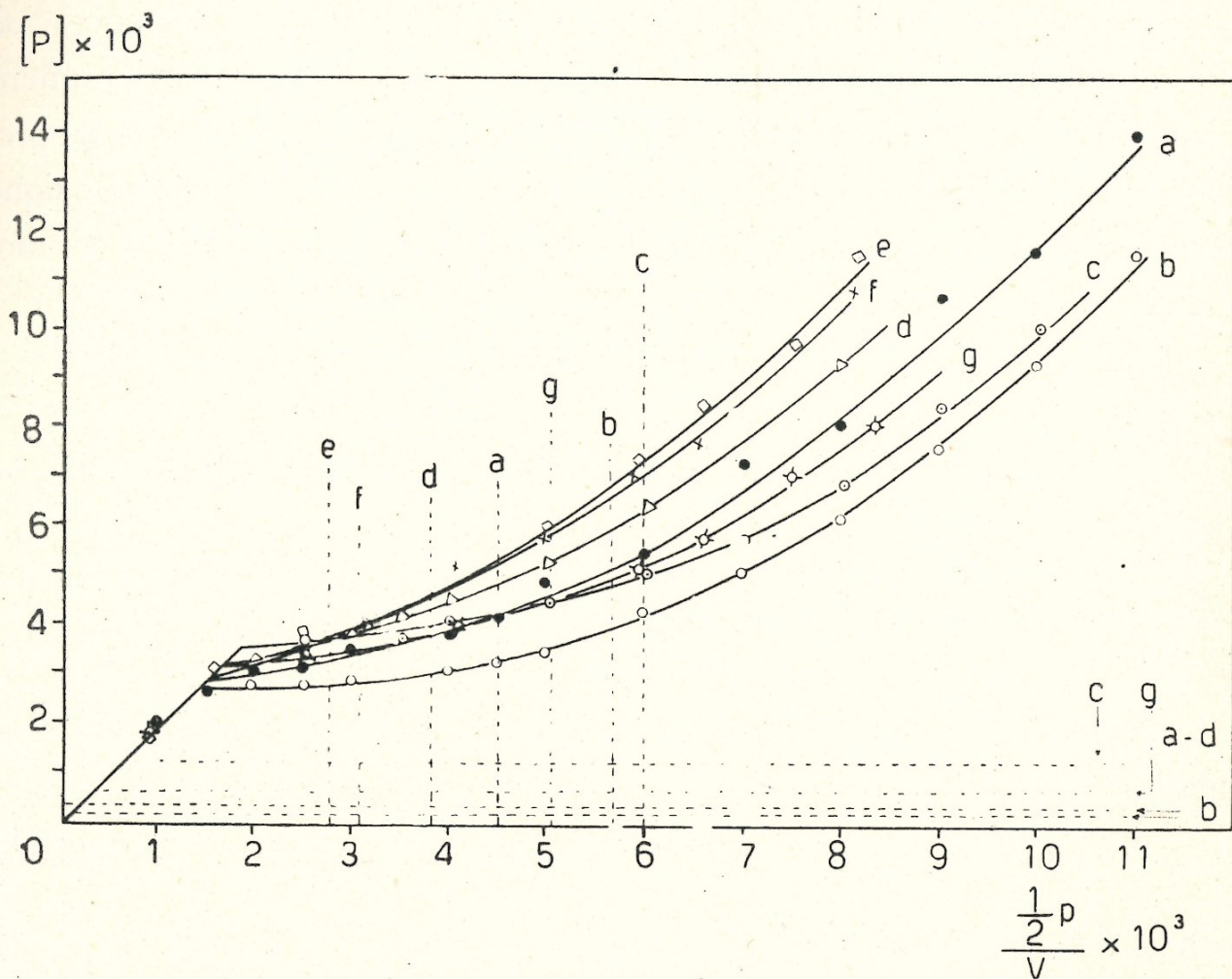


FIG. 1.

che porterebbe a concludere per l'identità delle quattro sostanze prese in esame.

c) Salvo le differenze risultanti dalle concentrazioni diverse delle soluzioni esaminate, i sette diagrammi sono sovrapponibili l'uno all'altro: si conclude ancora per l'identità dei quattro prodotti.

Sulla legittimità e certezza di questa conclusione torneremo con maggiore ampiezza in altra occasione.

d) Analogamente a quanto abbiamo fatto nella Nota I, indichiamo con *a* la quantità di base A, in grammomolecole, presente da principio nella soluzione, con *p* la quantità progressiva di reattivo precipitante in grammomolecole, con *V* il volume della soluzione espresso in litri, e con

[A], [P] ed  $[AP_2]$  le concentrazioni molecolari della base, dell'acido picrico e del dipicrato. Per la legge dell'azione di massa si avrà:  $[A] \times [P]^2 = k \times [AP_2]$ . D'altra parte, una volta iniziata la precipitazione, in ogni momento la quantità  $p$  di acido picrico aggiunta al saggio, diminuita della quantità  $[P]V$  dello stesso acido presente nella soluzione, dà il numero di moli di acido picrico scomparse dalla soluzione, cioè precipitate, fino a quel momento; che a sua volta è doppio del numero di moli di base (biacida) precipitata: anche questa, è ovvio, si può rappresentare quale differenza fra la quantità di base  $a$  presente nella soluzione al principio del saggio e la quantità  $[A]V$  rimasta in soluzione al momento che si considera.

Ciò si può esprimere con la seguente equazione:  $p - [P]V = 2(a - [A]V)$ .

Da quelle due equazioni, facendo:  $k \times [AP_2] = K = \text{prodotto di solubilità}$ , si ricava:

$$I) \quad \frac{1}{2} [P]^3 - \frac{\frac{1}{2} p - a}{V} [P]^2 - K = 0.$$

Poichè la risoluzione di questa equazione di terzo grado conduce ad una formula molto complessa di scarsa utilità pratica, conviene:

a) mettere in evidenza  $\frac{\frac{1}{2} p - a}{V}$ , che per semplicità indichiamo con  $b$ , con che si ottiene:  $b = \frac{1}{2} [P] - \frac{K}{[P]^2}$ ;

b) assegnare a  $K$  una serie di valori, compresi fra  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$ ;

c) per ciascuno di essi costruire il diagramma che dà  $b$  in funzione di  $[P]$  (o viceversa);

d) e cercare per tentativi quale dei diagrammi teorici si sovrappone a quello sperimentale. Il  $K$  di quel diagramma teorico è quello cercato: nel nostro caso si ottiene:  $K = 3,0 \times 10^{-8}$  (fig. 2): altro notevole risultato che fornisce l'analisi riptografica.

Vedremo nella prossima Nota come si possa ricavare  $K$  direttamente dal diagramma sperimentale senza dover ricorrere ad una serie di diagrammi teorici.

e) Se a noi interessasse anche conoscere la quantità di base esistente inizialmente nella soluzione esaminata, ciò si potrebbe ottenere sovrappo-

ponendo la curva teorica a quella sperimentale e cercando quale ascissa della seconda coincide con l'origine degli assi della prima.

Nelle soluzioni sottoposte alla precipitazione frazionata la concentrazione trovata è stata di millimolarità:

4,58      5,7      6,0      3,38      2,95      3,12      5,05

rispettivamente per le soluzioni:

A      B      C      D      A + B      B + D      A + B + D

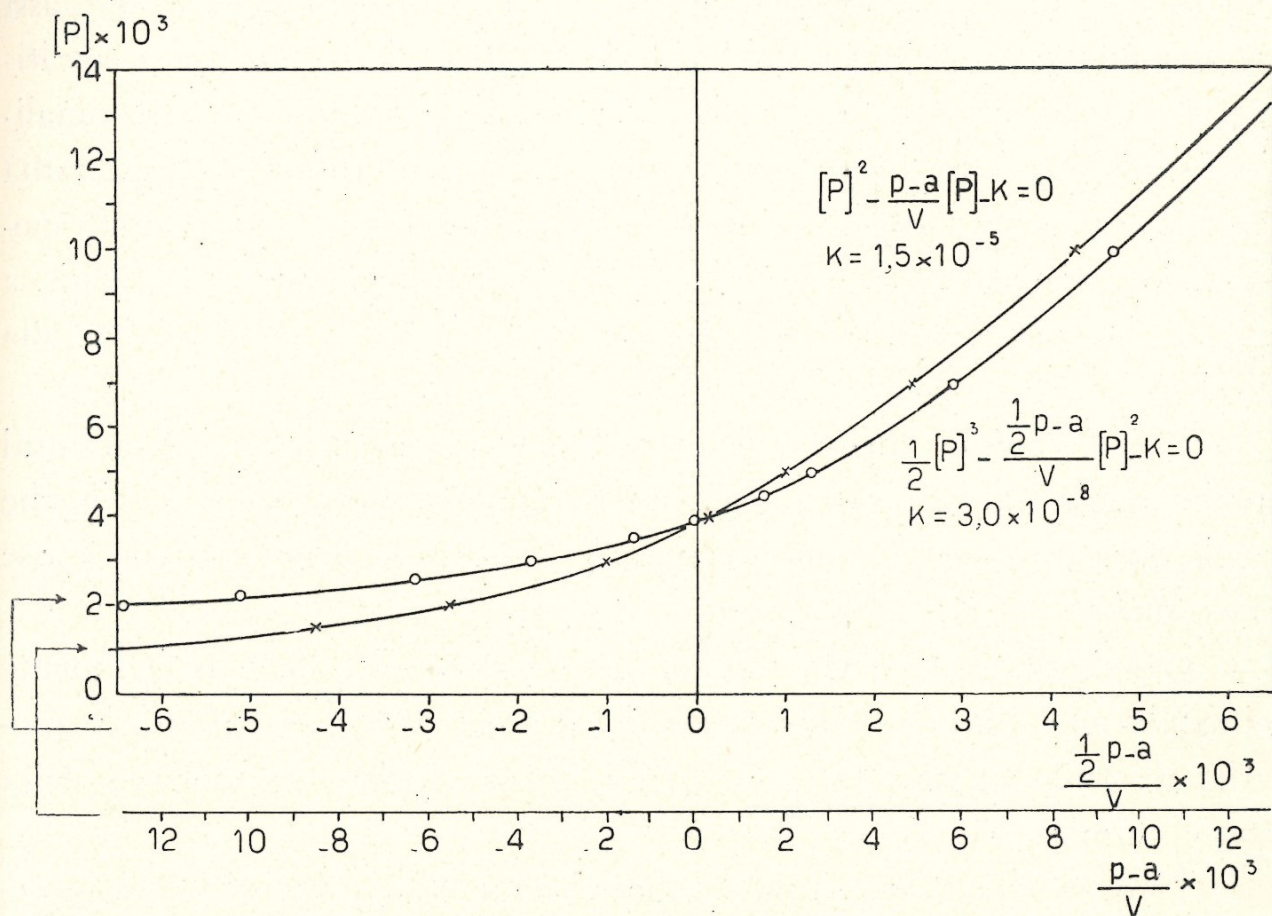


FIG. 2.

L'esattezza dei valori così dedotti è stata controllata con una apposita esperienza. Su di una porzione aliquota della soluzione A è stata eseguita la determinazione di azoto che ci ha permesso di risalire all'esatto contenuto in base organica: concentrazione espressa in millimolarità di base organica: dall'analisi riptografica 4,58

dalla determinazione di N 4,68.

La soddisfacente coincidenza tra le concentrazioni ottenute una per via diretta, l'altra per sovrapposizione dei diagrammi, conferma che la reazione di precipitazione è effettivamente del tipo II) e che quindi sono

lecite tutte le deduzioni qualitative e quantitative che traiamo dall'esame dei diagrammi sperimentali.

Se invece che sul diagramma della fig. 2 corrispondente alla reazione di precipitazione  $A + 2P = AP_2$ , II), si sovrappone il diagramma sperimentale *a* della fig. 1 con il diagramma della fig. 2, corrispondente alla reazione  $A + P = AP$ , III), si legge per la concenazione della base il valore 5,90 del tutto differente da 4,58 e 4,68.

Si noti però che l'identità di due diagrammi, per quanto riguarda il loro andamento indipendentemente dalla posizione rispetto agli assi — restando però gli uni sempre paralleli agli altri — non sta a significare « necessariamente » che i due diagrammi esprimono funzioni analitiche della stessa forma e con gli stessi parametri. Infatti il diagramma dove  $K = 3,0 \times 10^{-8}$  (fig. 2), si può far « praticamente » sovrapporre, spostandolo parallelamente a se stesso sul sistema degli assi coordinati, a quello che rappresenta la funzione  $[P]^2 - b[P] = 0$ , IV), relativa alla reazione di precipitazione III), dove  $K = 1,5 \times 10^{-5}$ .

f) Lo stesso confronto descritto in d) ed e) mostra che i diagrammi sperimentali, supposti prolungati indefinitamente verso sinistra (ciò che corrisponde a valori di *a* molto grandi), sono quasi assintotici con l'asse orizzontale.

Ciò significa che  $[AP_2]$  ha un valore molto piccolo, non facilmente stimabile, ma compreso sicuramente fra 0 e  $0,4 \times 10^{-3}$ , se espresso in molarità di acido picrico, fra 0 e  $0,2 \times 10^{-3}$ , se espresso in molarità della specie chimica  $AP_2$  (3).

E' questo un altro risultato numerico meno caratteristico del precedente, ma teoricamente molto importante: meno caratteristico, perchè comune ai picrati di molte altre basi organiche, molto importante teoricamente, perchè la scarsissima solubilità del biciprato indissociato, dell'ordine di grandezza di  $0 \div 0,2$  millimolarità, permetterà di trarre alcune conclusioni sulla natura di queste combinazioni molecolari saline e di ricavare qualche applicazione analitica.

g) L'ordinata che si legge in corrispondenza del valore  $\frac{1}{2} p-a = 0$  ci dà la solubilità del biciprato della nostra base in quelle condizioni di acidità (soluzione N/20 circa di HCl) e di temperatura ( $24^\circ$  circa); essa è di  $3,9 \times 10^{-3}$  espressa in molarità di acido picrico e corrisponde a  $1,95 \times 10^{-3}$  molarità di biciprato, od anche a g 1,4 di questo (il cui peso

molecolare è 717) ed a g 0,506 di base per litro, mentre, come s'è detto, i valori corrispondenti per la specie chimica indissociata  $AP_2$  sono sicuramente inferiori alla decima parte di quelli.

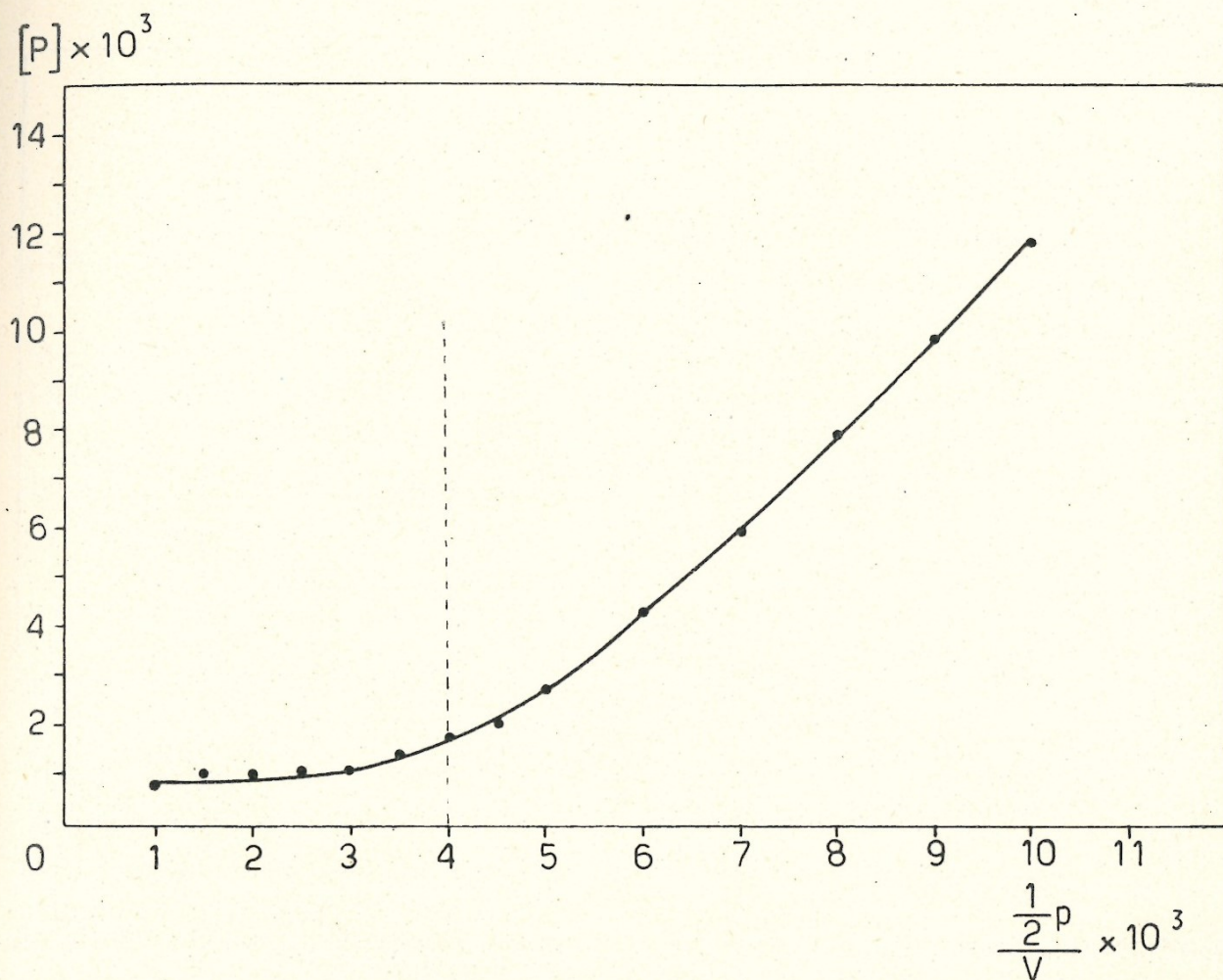


FIG. 3.

Il valore della solubilità del bipicrato si può anche ricavare dalla formula I), facendo  $\frac{1}{2}p-a=0$ : risulta:  $\frac{1}{2}[P]^3=K$ , da cui:

$$[P] = \sqrt[3]{2K} = 3,91 \times 10^{-3},$$

e siccome  $[P]$  è il doppio della solubilità del prodotto  $AP_2$  (perchè il bipicrato è quasi completamente dissociato in una molecola di base e due di acido picrico) questa risulterà di  $1,95 \times 10^{-3}$ .

Del resto, dalla formula  $[A] \times [P]^2=K$ , facendo  $[P]=2A$ , si arriva al medesimo risultato:

$$A \times [2A]^2=K, \text{ da cui } [A] = \sqrt[3]{\frac{K}{4}} = 1,95 \times 10^{-3}.$$

In questo calcolo si è supposto trascurabile  $[AP_2]$  il cui valore si sa essere molto piccolo, non superiore a  $0,2 \times 10^{-3}$ .

Avvertiamo a tale proposito che in tutti i calcoli si suppongono al-

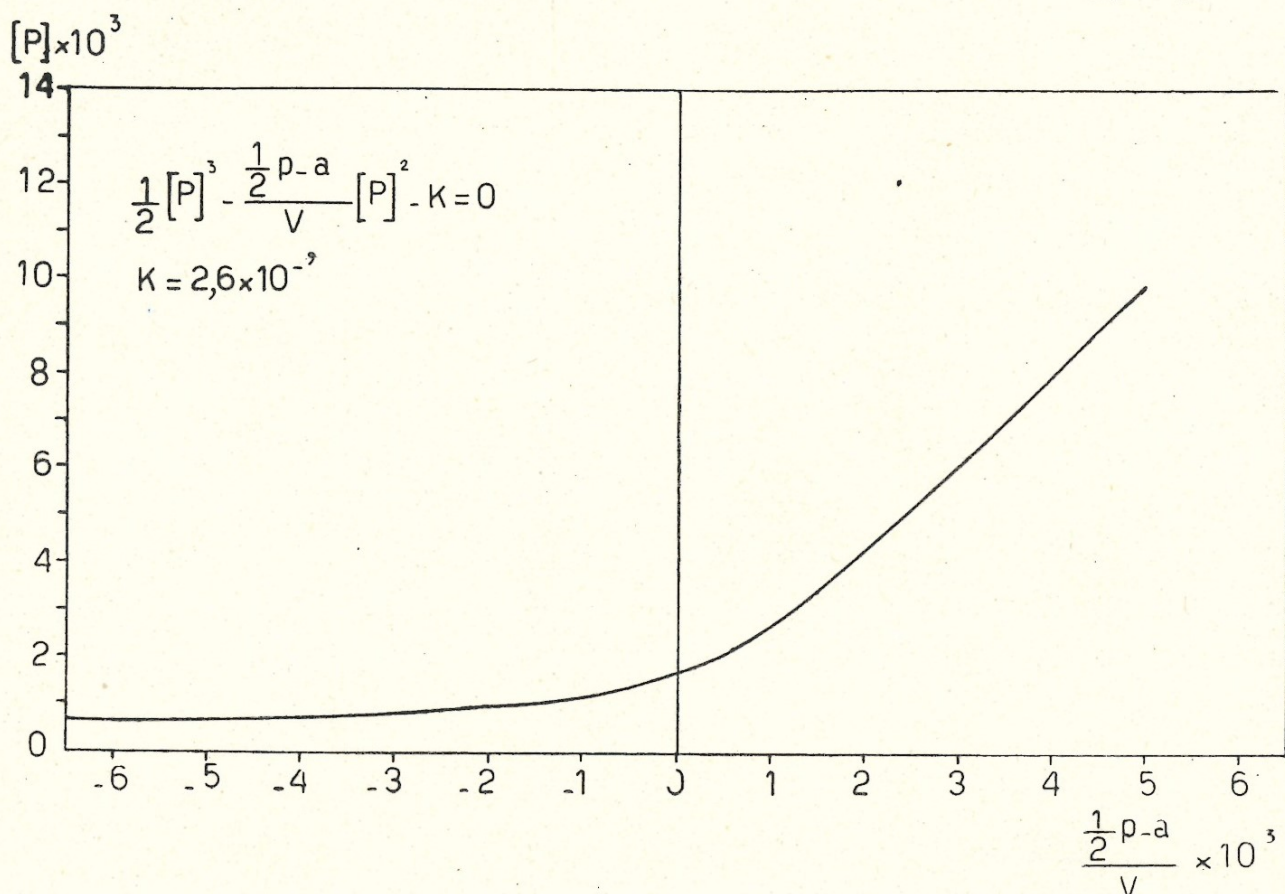


FIG. 4.

cune ipotesi semplificatrici, che non incidono molto sul valore delle deduzioni; esse sono:

1) la concentrazione della base organica, considerata come catione, coincide con la concentrazione totale;

2) l'acido picrico è tutto indissociato;

3) l'acidità della soluzione è costante durante tutta la precipitazione.

h) A riprova di quanto si è detto nei punti precedenti si è eseguita l'analisi riptografica di una soluzione di plasmochina: si è ottenuto un diagramma (fig. 3) di andamento nettamente differente da quello fornito dalla certuna. Il confronto fra i diagrammi 3 e 4, del tutto simile a quello eseguito fra i diagrammi della fig. 1 e quello della fig. 2, ha condotto ai seguenti risultati numerici:

$$K = \text{ca. } 2,6 \times 10^{-9},$$

$$[AP_2] = 0 \div 0,2 \times 10^{-3},$$

solubilità del bipicrato di plasmochina  $= 0,90 \times 10^{-3}$ .

Essi dimostrano come, a prescindere da altri caratteri chimici e fisici, l'analisi riptografica permette di distinguere sicuramente e nettamente la certuna dalla plasmochina.

## PARTE SPERIMENTALE.

### *Saggi qualitativi.*

1) La sostanza è completamente solubile negli alcali caustici e da questa soluzione:

a) una corrente di anidride carbonica produce la separazione di una sostanza resinosa bruna costituita dalla base assieme agli eventuali prodotti di alterazione;

b) un eccesso di acido minerale tiene in soluzione la base, mentre precipita una polvere fina di colore giallo chiaro, che non fonde fino a  $300^{\circ}$ , non azotata (acido metilen-di- $\beta$ -ossinaftoico).

2) L'acido non azotato:

a) sospeso in HCl dil. non dà alcuna reazione con diazoreagenti (in particolare con quello che si ottiene per reazione tra l'acido solfanilico ed il nitrito di sodio: ad 1 g di acido solfanilico sospeso in acqua si aggiungono 14 cm<sup>3</sup> di acido cloridrico conc., si agita per qualche minuto; alla soluzione filtrata si aggiungono pezzetti di ghiaccio e quando la temperatura è discesa sotto  $10^{\circ}$ , si aggiungono g 0,8 di nitrito di sodio sciolto in poca acqua fredda);

b) sciolto in alcali caustici diluiti, con il diazoreagente dà una forte colorazione rosso sangue.

3) La soluzione della base, ottenuta per trattamento del prodotto in esame con HCl dil. e successiva filtrazione, con il diazoreagente dà intensa colorazione rossa: questa reazione è dovuta perciò effettivamente alla base e non all'acido non azotato.

4) Stemperando un poco di prodotto in ammoniaca acquosa conc., riscaldando leggermente ed agitando, si forma lentamente una colorazione verde sporco che passa lentamente all'azzurro.

### *Determinazione quantitativa.*

L'acido nitroso, in condizioni opportune, dovrebbe reagire con la base molecola a molecola, in modo tale da poter eseguire una semplice determinazione volumetrica con una soluzione titolata di nitrito di sodio.

Si sospende in 100 cm<sup>3</sup> di acqua una quantità del campione in esame corrispondente a g  $0,02 \div 0,10$  di base, si acidifica con 10 cm<sup>3</sup> di HCl al 25%, si agita continuamente per  $\frac{1}{2}$  ora, si aggiunge del ghiaccio e si titola

quindi con nitrito di sodio N/10, che si fa cadere goccia a goccia da una microburetta, cercando la fine della reazione con la cartina amido-iodurata.

Questo procedimento, che noi abbiamo provato e riportato poichè consigliato da una delle case produttrici, non ci ha dato risultati soddisfacenti: si ottengono valori abbastanza costanti, riproducibili per ciascun prodotto, ma differenti dall'uno all'altro e sempre superiori a quelli calcolati dal 20 al 60%: gli si può attribuire perciò solo il valore di saggio qualitativo.

*Determinazione del peso equivalente attraverso l'analisi del picrato.*

Riferendoci a quanto abbiamo detto nella parte introduttiva, descriveremo qui il procedimento seguito, fatto in doppio per meglio stimare l'entità degli errori sperimentali.

Ciascuna delle seguenti quantità di prodotto venne trattata separatamente in un palloncino tarato con  $\text{cm}^3$  10 di alcole e  $\text{cm}^3$  5 di solfuro di ammonio giallo del reagentario: *a*) picrato della certuna g 0,0350, *b*) id. g 0,0598, *c*) acido picrico g 0,0133, *d*) id. g 0,0303.

Si ottengono immediatamente soluzioni limpide che diventano rapidamente di colore rosso bruno. Si lascia per 15' a temperatura ambiente ( $28^\circ$ ), dopo di che si porta al volume di  $100 \text{ cm}^3$  e si confrontano fra loro le soluzioni al fotometro graduale di Pulfrich in vaschette di 1,00 mm e con filtri S43, S47 e S50. La seguente tabella, che dà i valori di  $E/1 \text{ mm}$ , mostra anche come sono stati fatti i confronti:

| Saggio<br>Filtro | a     | b     | c     | d     | a—c   | b—d   |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S43              | 0,833 | 1,420 | 0,509 | 1,076 | 0,342 | 0,323 |
| S47              | 0,648 | 1,103 | 0,387 | 0,870 | 0,280 | 0,258 |
| S50              | 0,409 | 0,704 | 0,252 | 0,538 | 0,171 | 0,166 |

Per brevità non descriviamo i facili accorgimenti sperimentali ai quali siamo ricorsi per neutralizzare gli errori (che si possono, del resto, anche trascurare perchè sono piccoli ed in parte si compensano) dovuti: in *a* e *b* alla presenza della base e dell'eccesso di reattivo; in *c* e *d* all'eccesso di reattivo; in *a-c* e *b-d* alla presenza della base.

Tutti i valori che risultano nella tabella sono stati determinati in sede di studio allo scopo di poter, alla fine, scegliere uno fra i procedimenti che hanno dato valori concordanti: perchè, come vedremo più avanti, *bastano solo due valori di E per risolvere il quesito.*

innanzi tutto, se la reazione di riduzione dell'acido picrico ad acido picramico, sulla quale è fondato il metodo, è quantitativa, i valori di  $E$  ottenuti dall'acido picrico devono essere tutti proporzionali alla quantità di questo. Difatti,

$$\text{per il filtro } S_{43}: \frac{E_d}{E_c} = \frac{1,076}{0,509} = 2,13$$

$$\text{per il filtro } S_{47}: \frac{E_d}{E_c} = \frac{0,870}{0,387} = 2,25$$

$$\text{per il filtro } S_{50}: \frac{E_d}{E_c} = \frac{0,538}{0,252} = 2,14$$

trovato, media dei tre rapporti: 2,17

$$\text{calcolato: } \frac{0,0303}{0,0133} = 2,28$$

Siccome la più bassa approssimazione della pesata è dell'1% e quella delle estinzioni del 2%, il risultato ottenuto (approssimazione del 5%) è assai vicino a quello teorico. Questo confronto ci mostra ancora che i valori col filtro  $S_{47}$  sono da ritenersi più attendibili rispetto a quelli ottenuti con gli altri due filtri.

Anche per il picrato possiamo fare un simile confronto per ciascuno dei tre filtri:

$$\frac{E_b}{E_a} = \frac{1,420}{0,833} = 1,705$$

$$\frac{E_b}{E_a} = \frac{1,103}{0,648} = 1,703$$

$$\frac{E_b}{E_a} = \frac{0,704}{0,409} = 1,720$$

trovato, media dei rapporti: 1,710

$$\text{calcolato } \frac{0,0598}{0,0350} = 1,707$$

La corrispondenza è perfetta ed anche questa volta i valori ottenuti col filtro  $S_{47}$  sono da ritenersi del tutto soddisfacenti.

Per i calcoli successivi ci atterremo esclusivamente ai risultati ottenuti con questo filtro.

L'eccesso  $x$  di acido picrico nel campione  $a$  di picrato rispetto a quello  $c$  di acido, l'eccesso  $y$  nel campione  $b$  di picrato rispetto a quello  $d$  di acido,, e la quantità  $c$  di acido picrico sono proporzionali alle seguenti estinzioni lette all'apparecchio:

$$E_{ac} = 0,280$$

$$E_{bd} = 0,258$$

$$E_c = 0,387$$

Da questi valori si ricava facilmente:

$$x = \frac{0,280 \times 0,0133}{0,387} = 0,0096$$

$$y = \frac{0,258 \times 0,0133}{0,387} = 0,0089$$

$c + x = 0,0229$  g di acido picrico;

$d + y = 0,0392$  g di acido picrico;

$a - (c + x) = 0,0121$  g di base;

$b - (d + y) = 0,0206$  g di base;

La quantità di base combinata ad un peso molecolare (229) di acido picrico risulta: 1) dall'esame del picrato  $a$ :

$$\text{peso equivalente della base} = \frac{0,0121 \times 229}{0,0229} = 121$$

e dall'esame del picrato  $b$ :

$$\text{peso equivalente della base} = \frac{0,0206 \times 229}{0,0392} = 120$$

calcolato dalla formula del picrato  $C_{15}H_{21}ON_3 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$

peso equivalente della base 122.

*Confronto dei preparati in esame con quello originale eseguito coi metodi dell'analisi riptografica.*

a) g 0,6 della combinazione salina della certuna o del corrispondente prodotto nazionale, pari a g 0,24 di base, oppure 12 compresse contenenti g 0,02 di base ciascuna, vengono sciolti (o stemperati, se c'è dell'eccipiente insolubile) in piccolo mortaio con  $cm^3 7$  di NaOH N/1; dopo agitazione, vi si aggiungono  $15 cm^3$  di HCl N/1; e si agita ancora; si aggiungono, se occorre, per facilitare la filtrazione, pochi cg di carbone decolorante, si agita bene e si porta al volume di  $50 cm^3$ . Si agita e si filtra per carta a pieghe (indichiamo questo liquido con la sigla S).

Poichè anche così operando non si riesce a portare in soluzione tutta la base come cloridrato, quando occorresse portare in soluzione la base in modo quantitativo, occorrerà acidificare assai più fortemente ed agitare bene, filtrare e ridurre di nuovo l'acidità fino a portarla a circa N/20.

Si distribuisce la soluzione in tante provette, versandone  $cm^3 2$  esattamente per ciascuna, si aggiungono quantità di acido picrico, in soluzione 0,04 N, crescenti da  $cm^3 0$  a  $cm^3 3,6$ , e precisamente: 0,0 - 0,30 - 0,45 - 0,60 - 0,75 - 0,90 - 1,05 - 1,20 - 1,35 - 1,50 - 1,80 - 2,10 - 2,40 - 2,70 - 3,0 - 3,3 - 3,6.

Si aggiunge subito acqua in modo che il volume complessivo sia di  $cm^3 6$  in ciascuna provetta (e cioè  $cm^3 4,0 - 3,7 -$  ecc. di acqua), si agita bene e si lascia a sè per qualche ora agitando di quando in quando. Si

filtrano per disco di carta a pieghe del diametro di circa 8 cm, usando un filtro per ciascuna provetta.

Da ciascun filtrato si prelevano due volte  $\text{cm}^3$  2, che vengono messi in due distinte provette: ad una serie di provette si aggiungono  $\text{cm}^3$  2 di soluzione 0,04 N di cloridrato di papaverina; all'altra  $\text{cm}^3$  2 di acqua. Abbiamo preparato la soluzione 0,04 N di cloridrato di papaverina sciogliendo a caldo g 2,034 di papaverina in  $62 \text{ cm}^3$  di HCl N/10 e portando la soluzione al volume complessivo di  $150 \text{ cm}^3$ .

Le provette della prima serie vengono agitate e dopo mezz'ora filtrate.

Si confronta al fotometro di Pulfrich il liquido di una provetta con quello della provetta corrispondente dell'altra serie, usando il filtro S43 e le vaschette di 1 mm.

Questo procedimento per confronto fra la provetta il cui colore è dovuto sia alla base che all'acido picrico e quella corrispondente dove praticamente tutto l'acido picrico è stato allontanato mediante la papaverina (sostanza incolora che dà un picrato pochissimo solubile), è un artificio che ha permesso di determinare la concentrazione dell'acido picrico in una soluzione contenente, oltre questo, altre sostanze colorate.

Dai valori letti si risale alla concentrazione di acido picrico nella soluzione esaminata e da questa, raddoppiando, alla concentrazione di acido picrico nel saggio di  $6 \text{ cm}^3$ , dove si è prodotta la prima precipitazione.

Si costruisce infine il riptogramma segnando su di un asse ordinate proporzionali alle concentrazioni lette di acido picrico nelle soluzioni precipitate, e sull'altro ascisse proporzionali alle quantità di acido picrico aggiunte a ciascuna provetta. In particolare si esprimano le *concentrazioni* di acido picrico nella soluzione (ordinate) in *millimolarità* e le quantità di acido picrico adoperato come precipitante (ascisse) in *micromoli*; ma affinché i riptogrammi siano sempre fra loro confrontabili qualunque siano le condizioni di esperienza (volume di soluzione precipitata contenuto in ciascuna provetta, concentrazione della soluzione da precipitare, concentrazione del reattivo precipitante), abbiamo preferito dividere le micromoli per il volume totale di soluzione precipitata di ciascuna provetta espresso in  $\text{cm}^3$ , e segnare sull'asse delle ascisse il quoziente che esprime così in *millimolarità* (nella stessa scala come nelle ordinate) la concentrazione che avrebbe la soluzione se tutto l'acido picrico restasse nella soluzione.

Se poi ogni unità di millimolarità viene rappresentata negli assi dalla lunghezza di 1 cm, come abbiamo fatto nell'originale dei nostri disegni, tutti i diagrammi si possono confrontare fra loro per sovrapposizione.

Si ottengono così diagrammi, come quelli segnati nella figura 1, la cui interpretazione è stata data nella parte introduttiva.

b) In una delle prove eseguite sul prodotto A secondo il procedimento su descritto, una porzione aliquota della soluzione S venne utilizzata per determinarvi l'esatta concentrazione della base organica.

10 cm<sup>3</sup> acidificati con acido solforico, evaporati a piccolo volume e sottoposti alla distruzione con il metodo di Kjeldahl, diedero una quantità di ammoniaca corrispondente a cm<sup>3</sup> 4,21 di acido N/10.

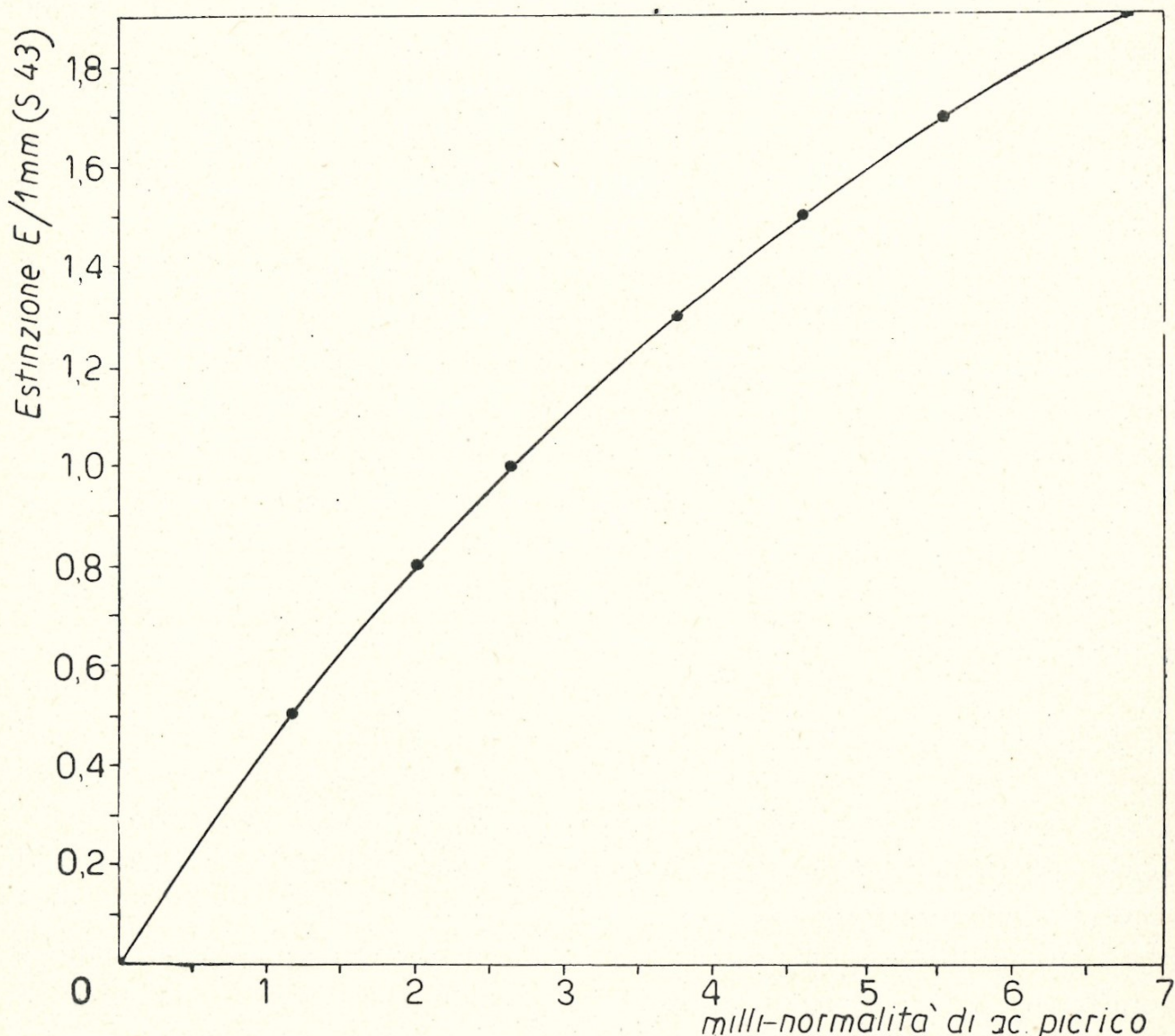


FIG. 5.

Poichè una grammomolecola di base corrisponde a 30000 cm<sup>3</sup> di soluzione N/10 di acido, la concentrazione espressa in millimolarità sarà di:

$$\frac{100 \times 4,21 \times 1000}{30'000} = 14,03$$

Quando però si opera la precipitazione, 2 cm<sup>3</sup> di soluzione originaria S vengono portati al volume fisso di 6 cm<sup>3</sup>: nel qual modo la concentrazione scende a  $14,03:3 = 4,68$  millimolarità.

La sovrapposizione del diagramma *a* della fig. 1 con quello della fig. 2 costruito in base all'equazione I), dà una concentrazione di millimolarità 4,58.

I due risultati coincidono perfettamente nell'ambito degli errori sperimentali.

*Determinazione della concentrazione di acido picrico.*

Senza entrare in particolari che verranno, eventualmente, forniti in altra occasione, con la fig. 5 diamo il diagramma che ci ha permesso di determinare, mediante il fotometro di Pulfrich, le concentrazioni di acido picrico nelle soluzioni. Esso dà le concentrazioni espresse in millimolarità in funzione dell'estinzione *E* determinata in vaschette di 1,00 mm con filtro S<sub>43</sub>.

Aggiungiamo qui anche la formula empirica che permette di arrivare allo stesso risultato senza il grafico o di costruire questo in qualunque scala:

$$P = 2,11 E + 0,33 E^2 + 0,20 E^3.$$

RIASSUNTO

Gli autori mettono in rilievo l'importanza dell'«analisi riptografica» per l'identificazione di alcuni antimalarici sintetici organici.

Dimostrano con questo nuovo mezzo di indagine l'identità di alcuni prodotti di fabbricazione nazionale con la certuna Bayer e ricavano i valori *a*) del prodotto di solubilità, *b*) della solubilità del bipicrato e *c*) della solubilità della specie chimica indissociata del bipicrato, sia per la certuna che per la plasmochina.

Vengono descritti gli accorgimenti escogitati per superare alcune difficoltà sperimentali, utili in ogni caso di analisi riptografica, qualora si usi come reattivo precipitante l'acido picrico.

SUMMARIUM

Ostendunt Auctores quam magni momenti sit analysis rhiptographica, quam dicunt, ad agnoscenda quaedam medicamenta synthetica eademque organica quae adversus malariam adhibentur. Idem nova hac indagationis via usi probant unum atque idem esse Bayeri Certunam et nonnulla medicamenta quae apud nos conficiuntur. Colligunt praeterea

numeros pertinentes *a)* ad summam solubilitatis; *b)* ad solubilitatem bipicrati; *c)* ad solubilitatem formae chemicae bipicrati non dissociatae, idque cum Certunae tum Plasmochinae.

Artificia denique describuntur ab Auctoribus reperta in rhiptographica analysi valde sunt usquequaque utilia, quotiescumque reactivo ad praecipitationes efficiendas acido utimur picrico.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laborat. di Chimica.

---