

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

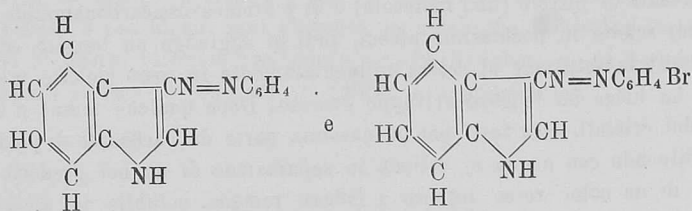
2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921



prodotti ben cristallizzati in belle lamine di colore giallo oro il primo, che fonde a 130° e giallo rosso l'altro, che fonde a 165°. Poichè trattando l'indolo con cloruro di fenildiazonio i succitati autori non riuscirono ad isolare il corrispondente azoderivato e poichè ottennero invece azoderivati con l' α -metil- e α -fenilindolo, attribuirono ciò al diverso comportamento dell'indolo rispetto ai suoi omologhi; per i risultati da me ottenuti questa supposizione, nel caso considerato, non è più sostenibile. Mi propongo di estendere in seguito queste mie ricerche, poichè il modo descritto tanto facile e sicuro per caratterizzare pirrolo ed indolo ed i loro derivati, semplificherà molto lo studio di queste sostanze che giorno per giorno vanno diventando sempre più interessanti nel campo della biochimica (1).

Chimica fisica. — *Solubilità del perclorato ammonico nell'acqua.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e ALFONSO ROSA (2), presentata dal Socio E. PATERNÒ (3).

Il perclorato ammonico è un sale del quale, nonostante la sua notevole importanza scientifica e tecnica, non si conoscono ancora con precisione i rapporti di solubilità nell'acqua. Il presente lavoro è destinato a fornire qualche dato in proposito.

Le misure sono state eseguite su un preparato che è stato da noi depurato per ricristallizzazione: la sua soluzione non precipitava con ammoniaca, e dava reazioni negative per cloruri, calcio e magnesio.

Il contenuto in sale delle soluzioni sature era determinato tirando a secco, in pesafiltri tarato, un peso noto del liquido e tenendo poi in stufa ad acqua bollente sino a peso costante. Esperienze preliminari, eseguite riprendendo con un po' di acqua e tirando a secco un paio di volte un peso

(1) Per brevità venne soppressa in questa Nota la parte sperimentale coi relativi risultati analitici, che verrà pubblicata in altra parte.

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

(3) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1921.

noto di sale, ci avevano mostrato che esso peso non varia per simile trattamento, e quindi che una possibile idrolisi con eliminazione di un po' di ammoniaca non ha luogo, in queste condizioni, per un ammontare apprezzabile.

La preparazione delle soluzioni sature ha avuto luogo con tecnica diversa, a seconda delle temperature. Fino a 35° si è usato il sistema, più semplice, di far girare per un certo tempo in un termostato due bottigliette (ben chiuse con tappo ricoperto da cappuccio di gomma) contenenti acqua e un eccesso di sale, una delle quali era stata mantenuta per un certo tempo, agitando, a temperatura superiore di 10°-15° a quella dell'esperienza, in maniera che l'equilibrio fosse raggiunto dai due estremi opposti, della soluzione non satura e della soprasatura. Il liquido veniva poi prelevato con una pipetta (eventualmente riscaldata) attraverso uno strato filtrante di ovatta (sebbene per lo più superfluo), versandone poi immediatamente una porzione nel pesafiltri.

Per le temperature più elevate si usò un dispositivo sostanzialmente uguale a quello proposto da Pawlewski (1): una grossa provetta, contenente il sale e la soluzione, è chiusa con un tappo a due fori, per uno dei quali passa un refrigerante verticale con un agitatore girante, mentre per l'altro passa un tubo a Ω , di piccolo lume, mediante il quale, a saturazione raggiunta, si sifona un po' di liquido in un pesafiltro ugualmente chiuso con tappo a due fori, per il secondo dei quali passa un tubo aspirante. Il tutto sta immerso in un grande bagno mantenuto a temperatura opportuna.

Per la solubilità a 0° si usò una grossa provetta con agitatore immersa fino a 3 cm. sopra l'altezza interna del liquido nel ghiaccio pesto, ben calcato. Dovendo prelevare la soluzione colla pipetta a strato filtrante, si tenne per un certo tempo la estremità di quest'ultima immersa nel liquido, per raffreddare anch'essa fino a 0°.

Si è anche fatta una misura al punto eutettico, raffreddando con ghiaccio e sale una grossa provetta con soluzione satura a temperatura ordinaria sino a separazione del criodrato, riconoscibile all'aspetto di massa bianca compatta, e alla fermata di un termometro. Allora la provetta è stata introdotta dentro un'altra più ampia, immersa nello stesso miscuglio frigorifico che faceva da mantello d'aria; si è agitato qualche tempo per assicurare l'equilibrio fra le due fasi, e poi si è letto il termometro e prelevato il campione con pipetta raffreddata.

Si ottennero così i risultati che riportiamo nella tabella seguente, espressi in gr. di sale per cento gr. di soluzione, in base alle pesate nell'aria, cioè senza riduzione al vuoto. Qualora nella colonna « trovato » siano

(1) Ber. Chem. Ges., 32, 1899, (1040), ovvero Stähler, *Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie*, III, 1 (505).

più di una cifra, esse corrispondono a esperienze in duplicato, e (*m*) ne dà la media. Il « calcolato » è ottenuto con una formula che diamo più oltre.

Temp.	Gr. sale % trovato	Gr. sale % calcolato
— 2,72 (eut.)	9,84	9,71
0°	10,727 ; 10,727 ; (<i>m</i>) 10,73	10,70
+ 15,2	15,989 ; 15,915 ; (<i>m</i>) 15,95	16,26
25,2	19,912 ; 19,868 ; (<i>m</i>) 19,89	19,83
34,0	23,331 ; 23,318 ; (<i>m</i>) 23,32	23,30
45,1	27,64	27,54
55,2	31,55	31,47
65,1	35,37	35,36
75,0	39,05	39,31
84,7	42,54	43,23.

Come si vede la solubilità eutettica rientra bene nella serie: è però da notare che ricalcolandone il peso molecolare del perclorato ammonico, in base alla formula crioscopica $m = 1,85 g/t$, dove *g* sono i gr. di sale per cento gr. di acqua (e cioè 10,92) e *t* l'abbassamento termometrico, si trova 54,9: ciò che, essendo 117,5 il valore stechiometrico, porta a $i = 2,14$; mentre, d'altra parte, il tenore della soluzione non è tale da potersi senz'altro pensare alla cosiddetta anomalia delle soluzioni concentrate. La cosa richiede ulteriore studio.

Si è cercato di calcolare una formula che esprimesse i nostri risultati. Perciò si son riportati questi su carta millimetrata; poi, mediante un regolo di acciaio pieghevole, si è tracciata una curva regolare che vi si adattasse, con piccole differenze all'incirca uguali, di più e di meno (metodo ben noto per conguagliare graficamente gli scarti), e su questa curva si son letti i valori corrispondenti a 0°, 10°, 20°, ..., 80°.

Con questo sistema di numeri (che pei valori tondi della temperatura si presta meglio al calcolo) si è studiata una formula di 2° grado, e si è trovato infine

$$s = 10,696 + 0,3617.t + 0,000263.t^2,$$

secondo la quale son calcolati i valori della tabella.

In questo laboratorio si è anche misurata la densità delle soluzioni acquose di perclorato ammonico e ne sarà riferito in seguito.