

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

gli archi. Osserviamo poi che $K^{(r)*}$ è la proiezione di C^* sulla r -esima direzione y^* . È cioè

$$(6) \quad K^{(r)*} = \sum_{i=1}^{i=n} y_{i/r}^* \frac{d^2 x_i^*}{ds_p^2} \quad (r = 1, 2, \dots, n-1).$$

Le $K^{(r)}$ sono poi funzioni note di s_p . La condizione $K^{(r)} = K^{(r)*}$ conduce dunque alle $(n-1)$ equazioni

$$(7) \quad K^{(r)}(s_p) = \sum_{i=1}^{i=n} y_{i/r}^* \frac{d^2 x_i^*}{ds_p^2} \quad (r = 1, 2, \dots, n-1).$$

D'altra parte le (3), scritte per l' S_n , ci danno $n(n-1)$ altre equazioni. Se a queste aggiungiamo l'altra

$$(8) \quad ds_p^2 = dx_1^{*2} + dx_2^{*2} + \dots + dx_n^{*2},$$

troviamo un sistema di $n-1 + n(n-1) + 1 = n^2$ equazioni tra le n^2 incognite $x_i^*, y_{i/r}^*$ che servono ad esprimerle in funzione di s_p . Possiamo così determinare le equazioni parametriche $x_i^* = x_i^*(s_p)$ della L' . Con ciò la formula (5)* diventa identica alla (5), ossia abbiamo rappresentato per applicabilità i dintorni della linea L' , sui dintorni di L . Siccome poi L' è in uno spazio euclideo, possiamo dire anche di aver disteso i dintorni di L in uno spazio euclideo, ossia di aver trovato coordinate che sono geodetiche contemporaneamente in tutti i punti di L .

Chimica. — *Cloriti di ammonio e di alcuni ammonii sostituiti* (1). Nota di **GIORGIO RENATO LEVI**, presentata dal Corrisp. **GIUSEPPE BRUNI**.

Nel 1915 pubblicavo negli Atti del R. Istituto Veneto (2), in collaborazione col prof. G. Bruni, una Nota sui cloriti; in seguito ebbi ad occuparmi altre volte dell'argomento ma sempre in modo frammentario. Solo da alcuni mesi mi è stato possibile riprendere sistematicamente il lavoro su questo argomento.

In questa Nota riferirò sulla preparazione dei cloriti di ammonio e di alcune ammoniache sostituite. Ho potuto isolare allo stato solido i cloriti di ammonio e di tetrametilammonio e in soluzione concentrata quelli di mono-, di- e trimetilammina.

Per la precedente letteratura sui cloriti rimando al lavoro citato.

Clorito di ammonio NH_4ClO_2 . — Questo sale si presentava particolarmente interessante perchè, data la scarsa energia della base e la volati-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Vol. 74, pag. 1711; Gazzetta chimica, 45, 161 (1915).

lità dei prodotti di decomposizione, appariva dubbia la possibilità di ottenerlo sotto forma stabile. L'esperienza ha invece insegnato che ciò riesce perfettamente. Ho ottenuto questo sale per doppio scambio fra clorito di bario puro e solfato ammonico nei rapporti stechiometrici. Una soluzione concentrata e possibilmente satura di clorito di bario a 15-20° viene addizionata, agitando, della quantità calcolata di clorito ammonico pure in soluzione quasi satura; dopo 10 minuti si filtra il precipitato di solfato di bario, e la soluzione ottenuta si evapora nel vuoto a temperatura ambiente in presenza di cloruro di calcio fuso. Per rendere più rapida la filtrazione ed evitare che buona parte della soluzione rimanga sul filtro col precipitato di solfato di bario, è preferibile fare una prima filtrazione alla pompa, con che si trattiene la quasi totalità del precipitato, e rifiltrare poi su di un piccolo filtro ordinario la soluzione un po' torbida che così si ottiene.

La soluzione di clorito ammonico ottenuta dopo filtrazione del solfato di bario è perfettamente incolore; ma con la concentrazione nel vuoto diventa leggermente paglierina, pur non svolgendo odore di cloro o di composti ossigenati di questo. Per ulteriore concentrazione, fino a secchezza, il clorito ammonico si separa in lunghi aghi prismatici trasparenti, di color giallo molto pallido. Si deve osservare che impurezze eventualmente presenti, e in particolare tracce di metalli pesanti, provocano facilmente decomposizione almeno parziale nella concentrazione del clorito ammonico.

L'analisi del prodotto ottenuto per completa evaporazione nel vuoto fu preceduta da una determinazione di residuo fisso del sale dopo riduzione con soluzione di acido solforoso. Ottenni 0,12% di residuo fisso in accordo con l'assenza di sali di bario nella soluzione.

Le percentuali di ammoniaca e cloro trovate sono:

Ammoniaca %		Cloro %	
Trovato	Calcolato per NH_4ClO_2	Trovato	Calcolato per NH_4ClO_2
19,29		39,32	
18,90	media 19,07	39,50	media 39,44
19,02	19,83	39,52	41,47

Rapporto Cl/NH₃ trovato 2,068; calcolato 2,086.

Per l'analisi la soluzione acquosa di una quantità pesata di clorito ammonico si addiziona in una sola volta di un eccesso di soluzione di acido solforoso; in tal modo il clorito viene ridotto immediatamente a cloruro e, se entrambe le soluzioni sono diluite e l'acido solforoso si aggiunge in una sola volta, non si ha alcuna perdita di cloro.

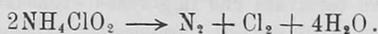
Per determinare l'ammoniaca, si soprassatura la soluzione ridotta con idrato sodico e si distilla raccogliendo in acido titolato. Per determinare il cloro, si aggiunge alla soluzione ridotta acido nitrico diluito, e la solu-

zione bollente si precipita con nitrato di argento; il cloruro formato si raccoglie in crogiuolo di Gooch e si secca a 130°.

I risultati analitici danno valori sensibilmente più bassi del teorico, ma ciò si deve attribuire ad umidità persistente nel clorito ammonico; difatti il rapporto Cl/NH₃ è in buon accordo col valore teorico e, di più, la completa assenza di solfati e di sali di bario esclude la presenza di clorito di bario o di solfato ammonico in eccesso.

Se per decomposizione del clorito si fosse formato del cloruro ammonico, si sarebbero ottenuti valori più alti del teorico e la soluzione diluita del sale avrebbe dato, con nitrato di argento, precipitato di cloruro, mentre solo le soluzioni concentrate precipitano in giallo cristallino il clorito di argento e le soluzioni diluite non precipitano affatto.

Il clorito ammonico solido non appare deliquescente. Si decompone rapidamente per riscaldamento; per percussione su incudine esplose e da questo comportamento il clorito ammonico appare più instabile del nitrito ammonico; la stabilità del sale secco all'aria appare invece maggiore pel clorito che non pel nitrito, quest'ultimo essendo più igroscopico. La scomposizione ha luogo verosimilmente secondo l'equazione:



Clorito di monometilammina NH₂.CH₃.HClO₂. — Una soluzione acquosa di monometilammina al 30% (circa) si neutralizza con acido solforico 2N e la soluzione così avuta si addiziona a freddo agitando della quantità esattamente calcolata di clorito di bario puro, si filtra e si concentra nel vuoto; si ottiene in tal modo una soluzione un po' densa, che non precipita con alcool e etere, che non solidifica a -15° e che non cristallizza, anche se lasciata una settimana nel vuoto in presenza di cloruro di calcio fuso. Questa soluzione densa diede all'analisi il seguente risultato:

Monometilammina %		Cloro %	
Trovato	Calcolato per NH ₂ .CH ₃ .HClO ₂	Trovato	Calcolato per NH ₂ .CH ₃ .HClO ₂
20,63	31,16	23,90	35,63

Rapporto Cl/monometilammina trovato 1,159; calcolato 1,143.

Il prodotto così ottenuto è quindi una soluzione concentrata (intorno al 66-67%) di clorito di monometilammina. Se durante la concentrazione si ha cura di aggiungere un leggero eccesso di monometilammina, si evita un principio di scomposizione e la soluzione non dà con nitrato d'argento la reazione dei cloruri neanche in tracce, ma un precipitato giallo cristallino di clorito di argento puro. Questa soluzione concentrata dà, versata su una pietra di ferro calda, una leggera detonazione.

Clorito di dimetilammina $\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HClO}_2$. — Si ottiene come soluzione concentrata in modo del tutto analogo al precedente. La soluzione deve essere concentrata con le stesse precauzioni. Si decompone col calore in modo analogo al clorito di monometilammina.

Il rapporto Cl/dimetilammina diede il valore 0,799; teorico calcolato 0,7878.

Clorito di trimetilammina $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HClO}_2$. — Si prepara in modo del tutto analogo al sale di monometilammina; alla concentrazione si ha una maggior tendenza alla decomposizione; la soluzione al 50 % è però sufficientemente stabile. Pel rapporto Cl/trimetilammina trovai il valore 0,670; calcolato 0,6009.

Clorito di tetrametilammonio $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{ClO}_2$. — La soluzione ottenuta per doppio scambio fra clorito di bario e solfato di tetrametilammonio si lascia evaporare nel vuoto in presenza di cloruro di calcio, senza alcuna scomposizione; e perciò qui, a differenza dalle ammine, è inutile l'aggiunta di un leggero eccesso di idrato di tetrametilammonio. Quando il prodotto è quasi secco, lo si comprime fra carta da filtro per liberarlo dall'acqua madre; e i cristalli perfettamente incolori, così avuti, si seccano nel vuoto in presenza di potassa caustica.

L'analisi fu fatta pel cloro in modo del tutto analogo ai cloriti precedenti e cioè, previa riduzione a cloruro con acido solforoso, precipitando con nitrato d'argento in soluzione nitrica.

Per determinare l'idrato di tetrametilammonio si riduce la soluzione di clorito con acido solforoso; si concentra a bagno maria, e il residuo si scioglie in acido solforico concentrato; infine si opera come in una ordinaria determinazione Kjeldahl.

L'analisi diede il seguente risultato:

Trovato	Azoto %		Trovato	Cloro %	
	Calcolato per $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{ClO}_2$			Calcolato per $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{ClO}_2$	
9,75			24,80		
9,50		9,90	24,92		25,05
9,55			24,65		

Il clorito di tetrametilammonio esplose per percussione come il clorito ammonico; a differenza di questo, è fortemente deliquescente. In soluzione acquosa ha reazione neutra.

Ho contemporaneamente ripreso lo studio dei cloriti metallici e sono riuscito a preparare alcuni nuovi sali che descriverò in una prossima Nota.