APPUNTI SU ALCUNE ESERCITAZIONI DI FISICO-CHIMICA.

DI ANTONIO BACCARINI.

Durante alcune esercitazioni di Chimico-fisica ¹⁾, ho avuto occasione di soffermare la mia attenzione sulla reazione studiata da Fränkel e relativa alla decomposizione del diazo derivato dell'etere dell'acido acetico ²⁾.

La buona forma definitiva data da me a questa esercitazione mi consiglia di render noto con qualche dettaglio lo schema dell'esercitazione stessa che mi sembra veramente adatta ad esser ripetuta a scopo didattico.

La reazione secondo le ricerche del Fränkel va secondo lo schema:

ed è regolata nelle soluzioni acquose dalla equazione differenziale

$$\frac{dx}{dt} = K [\text{H}^+] (c - x).$$

1). Preparazione del composto. — [*Sostanza necessaria*: 2.5 gr. di cloridrato dell'etere di glicocola; 2 gr. di nitrito sodico; 2 cc. di acido solforico portati a 50 cc.; 50 gr. di etere asciugato sul cloruro di calcio].

In una bevuta di 100 cc. si introducono 2.5 gr. di cloridrato e su di essi si versano 10 cc. di etere e quindi i 2 gr. di nitrito sodico spappolati in qualche goccia di acqua. Si aggiungono poche goccioline dell'acido solforico diluito, si

¹⁾ Eseguite nel Laboratorio del prof. Ugo Grassi presso il R. Istituto di studi sup. in Firenze.

²⁾ Fraenkel. *Zeitschrift-Physik-Chemie*, 60, 202 (1907).

agita un po' e si aspetta qualche minuto; l'etere si colora in giallo-canarino (se si colora in rosso è segno che si è ecceduto in acido solforico). Si decanta allora in un palloncino sul fondo del quale si è messo uno o due grammi di soda inumidita con un po' di acqua.

Quando l'operazione è venuta bene, la soda deve appena colorarsi in rosso e la soluzione eterica deve mantenere il suo colore.

Si torna a versare nella bevuta etere e acido solforico, fino a che non si ha più la colorazione giallo-canarina dell'etere; questo avviene in generale dopo quattro o cinque operazioni.

Non appena si riscontri con una cartina di laccamuffa che la soluzione posta sopra la soda sia neutralizzata, si decanta in un cristallizzatore di opportune dimensioni; e si libera completamente dall'etere scaldando dolcemente a bagno maria ed infine si riprende con poco più di 300 cc. di acqua. La soluzione acquosa così ottenuta nei casi di buon rendimento è pur essa colorata in giallo canarino e si mantiene senza decomporci anche per parecchie ore.

La soluzione del diazocomposto preparata così, evitando le distillazioni a pressione ridotta consigliate da Fränkel, è molto ricca. Essa presenta una conducibilità 20 volte circa più piccola della soluzione più povera in ioni che ho adoperata nell'esperienza e però le eventuali impurezze introdotte, sia per questa via, sia per l'uso della comune acqua distillata di laboratorio nella preparazione delle soluzioni, hanno per mio scopo, un'influenza trascurabile sui risultati finali delle esercitazioni.

2). La velocità di decomposizione nelle soluzioni acquose¹⁾ procede, come si è detto, proporzionalmente agli H ioni e si presta perciò sia a paragonare la forza dei diversi acidi, e quindi a mostrare anche la legge di diluizione dello Ostwald,

¹⁾ In soluzione alcoolica la reazione presenta particolari anomalie che sono state recentemente argomento di studio da parte di H. Braune v. op. cit. 85, 170 (1913).

sia a verificare l'influenza dei sali sulla dissociazione degli acidi, e ancora l'idrolisi dei sali di basi deboli; va da se poi che può servire anche a verificare la legge sulla velocità delle reazioni che procedono monomolecolarmente.

I casi ch'io ho riscontrato più appropriati ad essere studiati sono: la legge di diluizione per l'acido monocloroacetico; confronto degli acidi acetico e monocloroacetico: influenza sopra la dissociazione dell'acido monocloroacetico per opera del suo sale di soda: e infine l'idrolisi del tricloroacetato di asparagina.

Per le esperienze ho adoperato con profitto l'apparecchio qui disegnato. Nel pallone inferiore si introducono 100 cc. di

soluzione del diazocomposto; in quello superiore, 25 cc. della soluzione che deve fornire gli H' ioni. Nel computo delle concentrazioni finali si dovrà dunque tener presente che tutte le concentrazioni vengono in definitivo ridotte ad $\frac{1}{8}$.

L'apparecchio si tiene immerso in un bagno di acqua e si provvede per una continua e regolare agitazione che può anche esser fatta a mano. Aperto il rubinetto si lasciano svolgere 2 cc. di azoto e da quel momento si cominciano a contare i tempi con un cronometro.

Si verificano facilmente e con buon rigore le seguenti circostanze.

I. I tempi necessari per un eguale sviluppo di azoto adoperando acido acetico normale ed acido monocloroacetico di egual concentrazione stanno tra loro inversamente come la radice del rapporto delle loro costanti di dissociazione.

Difatti la legge di diluizione $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K$ applicata ai due acidi, tenendo conto che α è trascurabile rispetto ad 1, dà che le α stesse relative ai due acidi e quindi le concentrazioni dei loro H' ioni stanno tra di loro nel rapporto delle radici quadrate delle K .

[*Sostanze necessarie: soluzione normale di acido m. cloroacetico; soluzione normale di acido acetico*].

II. Per ragione analoga i tempi necessari per lo sviluppo di un eguale volume di azoto da una soluzione normale e da una quattro volte normale di acido m. cloroacetico stanno tra loro nel rapporto 2: 1.

[*Sostanze necessarie: Soluzione normale di acido m. cloroacetico; soluzione 0.25 normale di acido m. cloroacetico, ottenuto portando 25 cc. della precedente soluzione a 100*].

III. Il tempo necessario per un eguale sviluppo di azoto per una soluzione di acido monocloroacetico neutralizzato per metà non dipende dalla diluizione totale. Infatti la legge di diluizione sotto la forma $\frac{[H'] [R]}{[H R]} = K$ nel caso presente, avendosi sensibilmente $R' = [H R]$, si riduce ad $H = K$. Inoltre il tempo stesso deve stare a quello necessario per un eguale

sviluppo di azoto con l'impiego di 25 cm³ di soluzione 0,05 normale di acido tricloroacetico come $\frac{0.001}{0.00155}$.

[*Sostanze necessarie: 1° a 25 cc. di acido m. cloroacetico normale si aggiungono 25 cc. di soda 0.5 n.*

2° 20 cc. di questa soluz. portati a 40.

3° soluz. 0.005 normale ottenuta portando 10 cm.³ della soluzione dell'esercizio IV a 100].

VI. I tempi necessari per un eguale sviluppo di azoto per soluzioni 0.05 n. di tricloroacetato di asparagina e di acido tricloroacetico stanno tra loro in un rapporto che si calcola con la formula $\frac{x^2}{1-x} 10^{-1} = \frac{K_A}{K_B}$ che notoriamente regola l'idrolisi.

[*Sostanze necessarie: Soluzione di tricloroacetato di asparagina 0.05 n., che si ottiene aggiungendo gr. 0.75 di asparagina a 100 cm³ di soluzione 0.05 n. di acido tricloroacetico; 25 cm³ di acido tricloroacetico 0.05 n.*].

Queste esercitazioni si riproducono senza difficoltà con errori che si aggirano all'incirca sul 5%; ed è molto opportuno accompagnare le determinazioni della concentrazione degli H⁺ con le misure di conducibilità.