

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCC.

1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

I° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica. — *Sintesi diretta della anidride nitrosa*. Nota di DEMETRIO HELBIG, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Dei cinque ossidi dell'azoto oggidì ben conosciuti, l'unico che finora non si era potuto isolare e studiare allo stato di sicura purezza era il triossido o anidride nitrosa.

Il primo a menzionarlo sotto il nome di acido nitrico flogisticato fu lo Scheele (1774).

Gay-Lussac nel 1809 ne osservò la colorazione azzurra (1); in una geniale Memoria pubblicata in seguito definì la composizione giusta della sostanza (2).

In seguito Dulong (3) operò la sintesi parziale della anidride nitrosa mescolando ossigeno con eccesso di biossido d'azoto e condensando i vapori rossi così generati: lo stesso autore scoprì la reazione della ipoazotide con acqua, reazione che gli fornì un altro mezzo per ottenere il corpo azzurro.

Fritzsche (4) fu il primo ad ottenere un prodotto costituito in massima parte da triossido d'azoto: utilizzò la reazione scoperta da Dulong, facendo reagire a goccia a goccia l'acqua sulla ipoazotide fortemente raffreddata; poi distillò cautamente lo strato azzurro formatosi in fondo al recipiente in cui si faceva l'esperienza.

Péligot (5) perfezionò la prima sintesi di Dulong: inoltre trovò che la ipoazotide si combina parzialmente col biossido di azoto a temperatura ordinaria. Affinchè la reazione fosse più completa, Hasenbach (6) fece passare il vapore di ipoazotide mescolato ad eccesso di biossido d'azoto attraverso ad una canna di vetro arroventata, e raccolse il prodotto in un apparecchio condensatore circondato da miscuglio frigorifero.

Finalmente, uno dei metodi i più frequentemente impiegati consiste nel far reagire sull'acido nitrico di media concentrazione sostanze riducenti, come amido (Liebig) oppure anidride arseniosa (Nylander) (7): però il prodotto ottenuto è fortemente inquinato da ipoazotide.

Comunque la sostanza sia stata preparata, gli autori la descrivono come un liquido di colore variante dall'azzurro cupo al verde sporco: non presenta mai un punto di ebollizione costante, poichè durante la determinazione esso va salendo a mano a mano da -3° sino a 22° : la distillazione è accom-

(1) Mémoires de la Société d'Arceuil, II, 241.

(2) Ann. de physique et de chimie, Série II, 1, 404.

(3) Ann. de physique et de chimie, S. II, 2, 317.

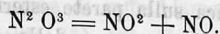
(4) Journ. für praktische Chemie, 22, 14.

(5) Ann. de physique et de chimie, S. II, 54, 17.

(6) Journ. für praktische Chemie, N. F. 4, 1.

(7) Zeitschr. für Chemie, N. F. 2, 66.

pagnata dallo sviluppo di rilevanti quantità di biossido d'azoto. Questi caratteri dipendono dalla poca stabilità del triossido, esso ha una marcata tendenza a scindersi secondo la reazione:



La instabilità è anche confermata dal fatto, che nessuno degli autori nominati è riuscito ad avere una analisi con cifre concordanti fra di loro e con la teoria.

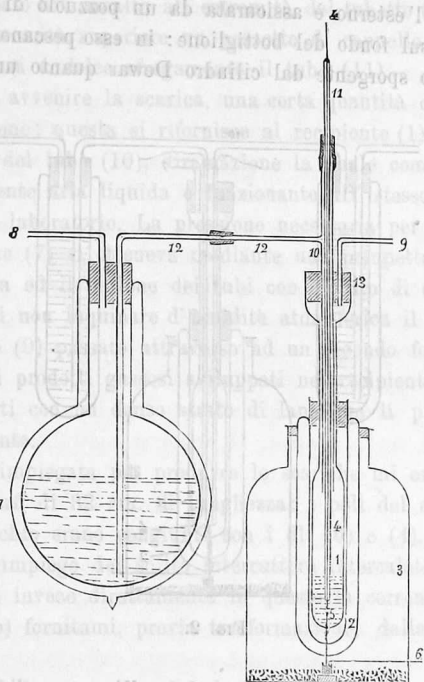


FIG. 1.

Come ebbi ad annunciare in una Nota preliminare (1), facendo avvenire una serie di scariche elettriche in seno all'aria liquida osservai la formazione di una sostanza verdastra assai instabile. Questa sostanza non è altro che il triossido d'azoto, generato per combinazione diretta dei due componenti principali dell'aria liquida. Nella presente Nota espongo le ricerche da me intraprese su questo argomento, ricerche che mi hanno permesso di riconoscere la purezza del composto ottenuto, e di definirne la proprietà.

Apparecchio per la preparazione della anidride nitrosa (fig. 1). — Il recipiente cilindrico di vetro (1) munito in fondo di un elettrodo di

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei vol. XI, s. 5^a, fasc. 2, 1902.

platino (5) (spessore mm. 1,5), è isolato termicamente dall'ambiente mediante il cilindro di Dewar (2) attraversato anch'esso in fondo da un filo di platino che va a far contatto con l'elettrodo (5). Per evitare la condensazione dell'umidità atmosferica sulla parete esterna del cilindro (2), condensazione che sarebbe inevitabile a causa della bassa temperatura che il cilindro viene ad assumere quando nel recipiente (1) si trova aria liquida, il cilindro Dewar è racchiuso in un bottiglione a bocca larga (3) sul cui fondo c'è uno strato di cloruro di calcio. La comunicazione elettrica dello elettrodo (5) con l'esterno è assicurata da un pozzuolo di vetro contenente mercurio, fissato sul fondo del bottiglione: in esso pescano tanto l'estremità del filo di platino sporgente dal cilindro Dewar quanto un filo di ferro (6).

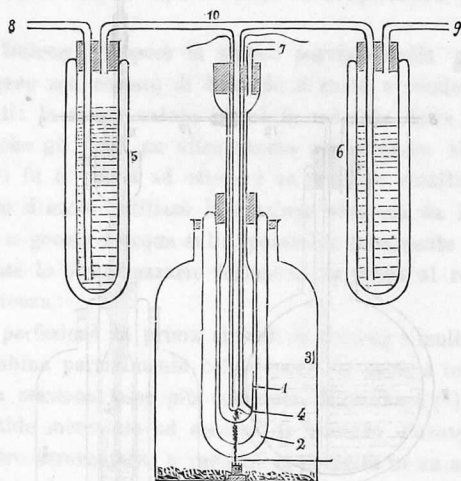


FIG. 2.

Alle prime esperienze, ogni volta che volli versare l'aria liquida nel recipiente (1) questo si rompeva a causa del raffreddamento istantaneo e della brusca contrazione del vetro in cui era saldato l'elettrodo: cercai quindi una disposizione atta a raffreddare lentamente il recipiente (1) in modo da evitare tensioni pericolose fra vetro e platino. Questa disposizione è costituita da due cilindri Dewar (5), (6) (fig. 2) contenenti aria liquida: essi sono congiunti da un tubo a T (10), il cui ramo discendente finisce in fondo al recipiente (1). Facendo gorgogliare per mezzo del tubo (8) una corrente di aria secca nel cilindro (5), quest'aria penetra, fortemente raffreddata, nel recipiente (1) e ne abbassa a poco a poco la temperatura: discesa che questa sia a -160° circa (ciò che si constata dalla forza elettromotrice fornita da una coppia termo-elettrica costantano-ferro la cui saldatura si vede in (4)),

si fa arrivare in (1) l'aria liquida del cilindro (6), per mezzo di una pompetta di gomma applicata al tubo (9). L'aria liquida raccolta nel recipiente (1) lo mantiene raffreddato fino al principio dell'esperienza.

Dopo la descritta operazione di raffreddamento preliminare si distacca dal recipiente (1) l'apparecchio (5), (6), (10) e si fissa sulla imboccatura di (1) (fig. 1) un tappo attraversato dal tubo (10), nell'interno del quale passa liberamente un tubo (11) a pareti piuttosto grosse. Questo contiene un filo di rame (4) terminante in basso con un elettrodo di platino (spessore mm. 1,5) fissato con smalto all'estremità del tubetto (11): il tubo (10) porta alla sua estremità superiore un pezzetto di cannello di gomma attraverso al quale passa a dolce sfregamento il tubo (11).

Mentre si fa avvenire la scarica, una certa quantità di aria liquida si perde per ebollizione: questa si rifornisce al recipiente (1) per mezzo di una diramazione (12) del tubo (10), diramazione la quale comunica col pallone Dewar (7) contenente aria liquida e funzionante all'istesso modo delle solite spruzzette da laboratorio. La pressione necessaria per far salire l'aria liquida dal pallone (7) si otteneva mediante una pompetta di gomma, intercalando fra essa ed il pallone dei tubi con cloruro di calcio ed anidride fosforica, a fine di non inquinare d'umidità atmosferica il contenuto del pallone (7). Un tubo (9) passato attraverso ad un secondo foro del tappo (13) serve a smaltire i prodotti gassosi sviluppati nel recipiente (1). I tubi (10) e (12) sono coperti con un denso strato di lana che li protegge contro il calore dell'ambiente.

La corrente impiegata per produrre le scariche mi era data da un rocchetto di Ruhmkorff di 32 cm. di lunghezza: i poli del circuito secondario di questo apparecchio erano congiunti con i fili (6) e (4). Dopo vari tentativi rinunciai all'impiego del solito interruttore intercalato nel circuito primario (1), mandai invece direttamente in questo la corrente alternante (42 periodi al secondo) fornitami, previa trasformazione, dalla rete urbana di Roma.

L'intensità della corrente primaria si poteva regolare mediante un adeguato reostato.

L'operazione si conduceva nel modo seguente: dopo empito il recipiente (1) a circa un terzo della sua altezza con aria liquida si ponevano in contatto i due elettrodi e si faceva agire il rocchetto: allontanando allora

(1) Da principio facevo uso di un interruttore di Wehnelt e di corrente continua a 60 volt: ottenevo così fra gli elettrodi tensioni che potevano arrivare sino a 3000-4000 volt. Però in queste condizioni nell'aria liquida si formavano abbondanti quantità di ozono: e l'anidride nitrosa generata, probabilmente in seguito ad una combinazione coll'ozono, acquistava la proprietà di esplodere, spesso anche spontaneamente. Continuerò gli studi su questo argomento. L'impiego di corrente alternante come l'ho descritto, evita completamente la formazione dell'ozono.

di un paio di millimetri l'elettrodo superiore dall'inferiore avviavo la scarica. In queste condizioni essa presenta l'aspetto di una fiammella violacea assai stabile. Le punte degli elettrodi si arroventano al rosso vivo malgrado la bassissima temperatura dell'ambiente che li circonda: con corrente troppo forte li ho visti anche fondere. L'intensità della corrente primaria, misurata con un amperometro calorico, variava da 8 a 9 ampère; la forza elettromotrice fra i poli del secondario, determinata mediante un voltmetro elettrostatico, era, a scarica normalmente avviata, di 1000 volt circa.

Pochi istanti dopo il principio della scarica s'incominciano a vedere dei fiocchetti verdastri i quali nuotano nell'aria liquida che circonda gli elettrodi: la loro quantità aumenta rapidamente, tanto che dopo mezz'ora il liquido è divenuto torbido al punto da intercettare alla vista il lampeggiamento della scarica. A mano a mano che il livello del liquido cala, se ne fa arrivare dell'altro dal pallone (7). La quantità di aria liquida richiesta per la preparazione di mezzo grammo d'anidride nitrosa è a un dipresso di 300 cc. La detta quantità di sostanza impiega a formarsi un'ora circa.

Preparata che sia una quantità sufficiente di prodotto, il miglior mezzo per eliminare rapidamente l'aria liquida in cui è sospeso, consiste nello svaporarla a pressione ridotta. A tale uopo si evacua il recipiente (1) con una buona macchina pneumatica: nel tragitto fra la pompa ed il recipiente (1) è intercalato un lungo tubo contenente uno strato di calce sodata ed un altro di cloruro di calcio secco, destinati ad impedire la ricalce sodata ed un altro di carbonica e d'umidità dall'atmosfera. Il vuoto si controlla mediante un manometro.

Sotto una pressione di 20 mm. l'aria liquida bolle rapidamente: quando ne sia rimasta appena tanta da formare con l'anidride nitrosa una specie di pasta, si sfila il tubo Dewar (2) dal bottiglione (3) e s'immerge in un secondo cilindro Dewar, contenente aria liquida (fig. 3), senza interrompere la comunicazione con la macchina pneumatica nè fermare questa: l'abbassamento della temperatura esterna così prodotto rallenta considerevolmente lo svaporamento del liquido contenuto nel recipiente (1): ma una volta svaporate le ultime tracce di esso, la temperatura della sostanza rimasta indietro non può salire al disopra di quella dell'aria liquida esistente nel cilindro Dewar esterno: in queste condizioni l'anidride nitrosa è perfettamente stabile. Per accertarsi che tutta l'aria liquida sia stata eliminata, si chiude la comunicazione fra la macchina pneumatica ed il recipiente (1) e si osserva il manometro comunicante con questo: il vuoto da esso indicato resta costante solo allorchando non ci sia più rimasta aria liquefatta, la tensione del cui vapore farebbe risalire la pressione.

Finalmente si lascia rientrare l'aria nell'apparecchio, facendola passare attraverso al tubo contenente le sostanze essiccanti.

Proprietà dell'anidride nitrosa pura. — Quando la sostanza è sospesa nell'aria liquida il suo aspetto ricorda vivamente quello dell'idrato cromatico precipitato: dopo l'eliminazione dell'aria liquida si presenta sotto forma d'una massa polverosa, amorfa, d'un colore celeste pallidissimo.

Il suo punto di fusione fu determinato mediante un termometro termoelettrico costituito da una coppia costantano-ferro, la cui saldatura fu portata a contatto della sostanza contenuta in fondo al recipiente (1): la forza elettromotrice di questa coppia si misurò per mezzo di un millivoltmetro della casa Kaiser e Schmidt, confrontato lo stesso giorno della misura con uno strumento campione (1). La temperatura di fusione così determinata si trovò essere uguale a -111° .

Nell'istante della fusione il colore celeste pallido si trasforma in quello azzurro cupo che finora si considerava come caratteristico del triossido d'azoto: questo colore persiste anche se la sostanza si risolidifica col raffreddarla di bel nuovo con aria liquida.

Appena fusa, la sostanza incomincia a decomporsi, emettendo biossido di azoto: nel vuoto si osserva immediatamente lo sviluppo di bolle di questo gas; alla fine rimane indietro la sola ipoazotide. Questo carattere spiega perchè finora la sostanza preparata con metodi, in cui la temperatura alla quale il corpo si forma e si manipola è molto più alta di quello di fusione, non aveva mai presentato caratteri qualitativi e quantitativi ben definiti: ciò che coincide appieno con l'osservazione fatta dal prof. Ramsay (1), il quale osservò che il liquido azzurro ottenuto con i soliti metodi non è ancora solido a -90° e che a questa temperatura già incomincia a decomporsi sviluppando biossido d'azoto.

Analisi della anidride nitrosa. — A causa della estrema instabilità del prodotto non potevo pensare a pesarlo direttamente: dovetti ricorrere ad un metodo il quale mi fornisse la quantità di ossigeno e quella d'azoto contenuta in un peso qualsiasi di sostanza, desumendo poi questo peso dalla somma dei pesi d'azoto e di ossigeno trovati. Procedetti nel modo seguente (fig. 3):

Un tubo di vetro di Jena (6) (assai difficilmente fusibile) conteneva una spirale di reticella di rame, compresa fra due tamponcini di amianto. La spirale era stata profondamente ossidata col riscaldarla in corrente d'ossigeno, e quindi ridotta coll'idrogeno: per eliminare quel po' di quest'ultimo eventualmente occluso dal rame, la spirale era stata arroventata dapprima in una corrente di anidride carbonica secca, e poi nel vuoto di una pompa a mercurio. Dopo avere esattamente pesato, il tubo (6) si adattò mediante una buona smerigliatura, sull'apertura (4) del recipiente (1) contenente la sostanza da analizzare, conservata alla temperatura dell'aria liquida: per rendere la chiu-

(1) Millivoltmetro Weston campione n. 291.

sura in (4) assolutamente sicura, si versò un po' di mercurio nella svasatura a quest' uopo preparata.

All'apertura libera del tubo (6) si applicò mediante un tappo di gomma una pompa a mercurio di Sprengel (9) la quale permetteva di raccogliere al mo-

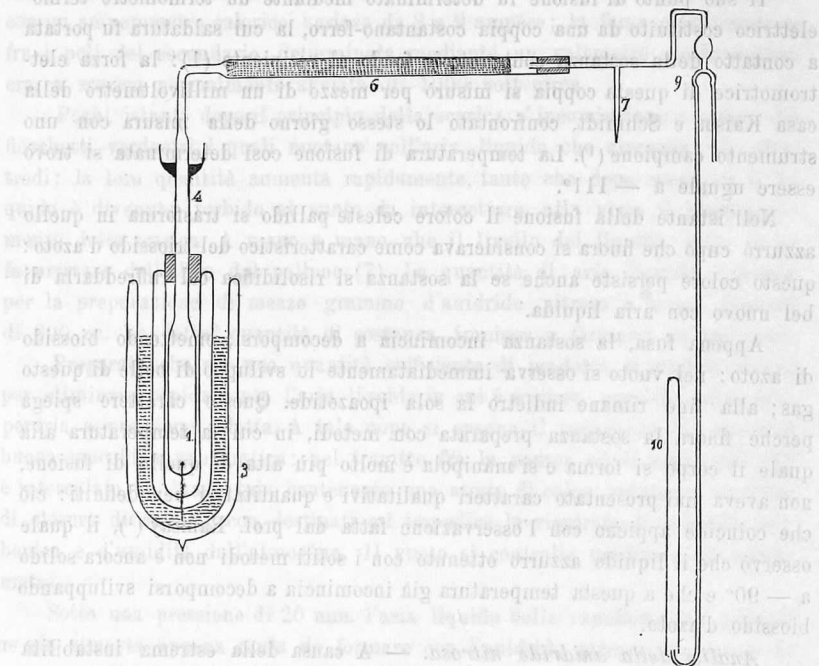


FIG. 3.

mento opportuno in un cilindro graduato (10) il gas estratto dal tubo (6). Questa pompa si fece funzionare fintantochè cessò di portar via quantità visibili d'aria: allora si arroventò il tubo (6) mediante una fila di fiamme a gas, e si tolse il cilindro Dewar (3) permettendo così alla sostanza contenuta nel recipiente (1) di prendere lentamente la temperatura dell'ambiente e, quindi, di decomorsi. I prodotti della scomposizione passando sul rame rovente gli cedevano l'ossigeno; l'azoto veniva continuamente evacuato dalla pompa e raccolto nel cilindro graduato. Dopo la scomparsa delle ultime tracce di sostanza in fondo al recipiente (1) continuai e far funzionare la pompa sino a far cessare lo sviluppo di bolle visibili. Si lasciò allora raffreddare completamente il tubo (6) e poi vi si ammise l'aria attraverso alla diramazione (7): quest'aria era rigorosamente seccata su cloruro di calcio ed anidride fosforica. Finalmente si ripesava il tubo (6) dopo averlo staccato dal recipiente (1)

(1) Journal of the Chemical Society, 1890, 590.

e dalla pompa Sprengel e si misurava su acqua il volume d'azoto raccolto. Quest'azoto conteneva sempre un po' di biossido di azoto indecomposto: si determinava la quantità di questa sostanza assorbendola con solfato ferroso e notando la diminuzione di volume avvenuta dopo l'assorbimento. I pesi di ossigeno e d'azoto calcolati dal volume di biossido assorbito, si aggiunsero a quelli degli stessi corpi ottenuti rispettivamente allo stato di combinazione col rame e di elemento libero. Si ebbero a questo modo i risultati seguenti:

	11°,5 746,45 mm. N = cc. 70 = gr. 0,0822	
	NO = cc. 5 = gr. 0,0062 = N gr. 0,0029 + O gr. 0,0033	
	O = gr. 0,1483 + 0,0033 = 0,1516	
	N = gr. 0,0822 + 0,0029 = 0,0851	
	Sostanza = gr. 0,2367	
	Calcolato per N ² O ³	Trovato
Azoto %	36,85	35,96
Ossigeno %	63,15	64,04

La formazione della anidride nitrosa per l'azione delle scariche elettriche sull'aria liquida mi suggerisce alcune considerazioni circa la classica esperienza di Cavendish, il quale fu il primo ad osservare la combustione dell'azoto atmosferico nella scintilla elettrica. Come ebbi a notare descrivendo i fenomeni che accompagnano le scariche nell'aria liquida, durante l'esperienza, la punta degli elettrodi è portata ad una temperatura assai elevata: questo riscaldamento è possibile soltanto a condizione, che, grazie al fenomeno di calefazione, gli elettrodi rimangano circondati da un'atmosfera gassosa che li isola termicamente dalla bassissima temperatura del liquido che li circonda. Ci ritroviamo allora nelle stesse condizioni come nella esperienza di Cavendish: abbiamo cioè la scarica in un ambiente gassoso. Mi sembra quindi probabile che l'anidride nitrosa sia il composto che l'ossigeno forma con l'azoto anche quando la scarica avvenga nell'aria atmosferica: ma che questo composto, stabile soltanto a bassissima temperatura, nella esperienza di Cavendish, si manifesti solo coi suoi prodotti di scomposizione (vapori rutilanti): mentrechè se si raffredda, appena formato, ad una temperatura a cui possa sussistere inalterato, lo si può raccogliere e studiare nel modo descritto in questa Nota.

Le presenti ricerche vennero eseguite nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.