

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Da cui si ha:

	calcolato per $C_2 H_3 O_4 N$	trovato
C %	26,94	26,67
H	3,40	3,49
N	15,76	15,73

Il detto prodotto si decompone rapidamente alla luce diretta del sole e in minor grado alla luce diffusa, in anidride acetica e anidride nitrosa. Ciò si avverte facilmente poichè il liquido giallo-oro in breve tempo diviene di color verde-smeraldo, anche se tenuto in un tubo di vetro saldato alla lampada. Riscaldandone il suo vapore esplose violentemente.

La stessa reazione viene ora estesa ai sali di argento degli altri acidi organici tanto della serie grassa, che della serie aromatica.

Chimica. — *Nuovo metodo pratico di preparazione del Cloruro di Nitrosile* (1). Nota di L. FRANCESCONI e G. BRESCIANI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

E. Davy (2) parla per il primo di tale composto ch'egli ottenne nel 1831 dall'azione dell' NO^3H sul sale marino e chiamò gas Cloronitroso. Lo stesso prodotto erasi ottenuto per il contatto diretto del Cl con NO, ma Berthollet lo aveva scambiato per gas nitroso. Baudrimond (3) nel 1843 lo ottenne distillando l'acqua regia e lo chiamò acido Cloroazotico; ciò non ostante Berzelius (4) più tardi ne negò l'esistenza e disse che l'acqua regia contiene NCl^5 e N^2O^5 .

Gay-Lussac (5) nel 1848 ammette l'esistenza di due composti $NOCl$ e $NOCl^2$ in proporzioni variabili, nel prodotto di distillazione dell'acqua regia; fa la sintesi diretta dell' $NOCl$, dall' NO e Cl e la determinazione della sua formola. Kraut (6) e Goldschmidt (7) negano l'esistenza dell' $NOCl^2$, mentre il Geuther (8) ne ammette la formazione insieme a $NOCl$, nell'azione del $AsCl^3$ sull' N_2O_4 , senza alcun dato di fatto e solo per ispiegare le proporzioni di $AsCl^3$ ed N_2O_4 , che entrano in reazione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Phil. Trans. 1830-37, vol. III, pag. 27.

(3) Ann. de Ch. et Physique, III, 17, pag. 24.

(4) *Traité de Chimie* I, 745.

(5) Ann. de Ch. et Physique, III, 23, 203.

(6) Kraut, 6; Aufl. I, 25, 265.

(7) Ann. der Chemie, 205, pag. 372.

(8) Journal für pr. Chemie, 8, pag. 354.

William A. Tilden (1) nel 1874 cercando un metodo di preparazione conveniente dell' NOCl , ricorre al metodo di Gay-Lussac, ma per avere il prodotto puro deve trasformarlo in solfato acido e quindi in cloruro, per distillazione con ClNa . Anch'egli esclude l'esistenza dell' NOCl^2 .

R. Müller (2) nel 1862, dall'azione dell' HCl sull' N^2O^4 , ottiene due liquidi, l'uno bollente a $+5^\circ$, l'altro a -5° , dei quali determina il cloro; il primo sarebbe NO^2Cl , il secondo NOCl ; sostituendo però l' HCl con PhCl^5 , non gli è più possibile ottenere che dell' NOCl .

A. Geuther (3) facendo cadere goccia a goccia N^2O^4 liquida nel PhCl^5 , ottiene soltanto NOCl ; Sainte Claire-Deville (4) nel 1850, nella preparazione di N^2O^5 (dal Cl con NO^2Ag) ammette la formazione di NO^2Cl ; così pure Odet e Vignon (5) nel 1870 nella preparazione di N^2O^5 dal PhCl^5 con AgNO^3 . In una Nota pubblicata l'anno dopo essi dicono di avere preparato il NO^2Cl , ma però non fanno analisi, nè determinano costanti fisiche.

W. C. Villiams (6) nel 1886 volendo preparare l' NO^2Cl , facendo passare NO^2 e Cl attraverso tubi scaldati, non ottiene il composto desiderato ma soltanto NOCl e conclude dicendo, che tutti i processi indicati per preparare l' NO^2Cl non danno questo prodotto, ma delle soluzioni di Cl in N^2O^4 mescolate qualche volta a NOCl .

W. I. Van Heteren (7) accenna alla possibile esistenza dell' NOCl^3 , parlando della solubilità del Cl liquido nell' NOCl . Osserva che i due liquidi mescolati nelle proporzioni molecolari non danno un prodotto cristallizzabile nemmeno a -80° .

Metodi di preparazione del Cloruro di Nitrosile. — Da quanto si è detto fin qui risulta, che quasi tutti i metodi indicati per la preparazione di uno qualunque degli ossicloruri dell'azoto danno solo NOCl . Di questi metodi quello di Tilden dà un prodotto purissimo, ma è molto laborioso ed il rendimento è piccolo. Quello di Müller esige la preparazione dell' N^2O^4 e dà un prodotto assai impuro; quello che si basa sulla distillazione dei nitriti e nitrati con PhCl^5 non dà sempre buoni risultati ed il prodotto che si ottiene è sempre mescolato a PhOCl^3 , per cui occorre distillarlo più volte frazionatamente. Il più recente, che consiste nella distillazione dei cristalli delle camere di piombo ($\text{SO}^2-\text{OH}-\text{ONO}$) in presenza di NaCl , dà pure un prodotto impuro.

(1) Chemical Soc. [2], 12, 630.

(2) Ann. der Chemie und Pharm. 122, pag. 1.

(3) Liebigs Ann. 245, 96.

(4) Annales der Chemie und Pharm. 3, 28, pag. 241.

(5) Comptes Rendus 69, pag. 1142, 70, pag. 96.

(6) Chemical Soc. 49, pag. 222.

(7) Zeitschrift für Anorg. Chemie 22, pag. 277.

Risultato delle nostre ricerche è un metodo pratico e semplice per la preparazione del detto Cloruro di Nitrosile. Esso è analogo a quello ideato da Paternò (*) per la preparazione del COCl^2 ed è basato sull'unione diretta del cloro coll'ossido di azoto, per l'azione catalitica del carbone. Questo metodo può in breve dare grandi quantità di NOCl purissimo, del quale abbiamo determinate le costanti fisiche, alcune delle quali fino ad ora incerte, altre sconosciute.

Parte sperimentale.

Per questo metodo si esige un apparecchio di sviluppo a Cloro ed un altro per la produzione dell' NO .

Questi due apparecchi comunicano ciascuno con due bocce di lavaggio, di cui le prime due contengono acqua, le seconde acido solforico concentrato; queste ultime sono riunite da un tubo a T, che per la terza branca è saldato ad una canna di vetro sottile, del diametro da 10 a 12 mm., lunga circa 75 cm. ripiena per 60 cm. di carbone animale seccato a 150°.

Questa canna passa nell'interno di un manicotto di vetro, con entro racchiuso un termometro, onde regolare la temperatura dell'acqua che vi si fa circolare.

La canna comunica con una boccia di lavaggio vuota e secca, immersa nel ghiaccio (onde far subire al gas un primo raffreddamento e fermare le sostanze meno volatili che possono originarsi nella reazione) ed il di cui tubo di sviluppo è unito ad un refrigerante a ghiaccio.

L'eccesso dei gas non combinati, gorgoglia nell'acido solforico di un'ultima boccia di lavaggio a larga tubolatura, che impedisce l'accesso dell'umidità nell'apparechio, funziona da valvola regolatrice, e colla leggera pressione che provoca favorisce la formazione e la condensazione dell' NOCl .

Devesi aver cura di evitare le congiunzioni di gomma, di seccare la canna, la boccia vuota, il refrigerante ed il collettore.

Nelle bocce di lavaggio è bene di cambiare spesso l'acido solforico.

Funzionamento.

Prima di tutto si fa passare una forte corrente di cloro e nello stesso tempo si porta tra 50° e 60° la temperatura della canna. Diminuitone quindi lo sviluppo, si manderà insieme un volume doppio di NO . La corrente gassosa in principio dev'essere molto lenta (non più di una o due bolle di cloro al secondo) ma quando la reazione è iniziata, ciò che è rivelato dal colo-

(*) Gazzetta Chimica, I. 1878.

rarsi in rosso aranciato della boccia che precede il refrigerante, si potrà notevolmente aumentare, sempre mantenendo i due gas nelle dovute proporzioni.

Ciò è facile a raggiungere se si osserva lo sviluppo del gas nell'ultima boccia e si fa in modo da diminuirlo di molto ed anche eliminarlo totalmente. Se dopo qualche tempo l'apparecchio cessa di dare NOCl, per riattivare la reazione conviene sospendere la corrente di NO e mandarne una forte di cloro, per riprendere poi l'operazione come sopra si è detto.

Questo espediente può servire a riattivare la combinazione dei gas per tre o quattro volte, poi è necessario togliere la canna e scacciarne ogni traccia di Cl ed NO scaldandola in corrente d'aria.

Per avere buoni risultati occorrerà attenersi rigorosamente a queste condizioni, poichè piccoli cambiamenti possono impedire la reazione.

Rendimento. — Il rendimento di questo metodo può raggiungere il 100 % come lo dimostra il fatto, che se le correnti gassose sono bene regolate, anche se molto forti e tali da dare oltre 50 gocce di NOCl in un minuto, nell'ultima boccia di lavaggio non si nota alcun sviluppo di gas.

Con questo metodo abbiamo ottenuto:

	in minuti	30 gr.	11.10	di NOCl
	"	40 "	13.10	"
	in ore	2	40.00	"
	"	5	130.00	"

Questi risultati furono il frutto di molti tentativi.

Le prime prove furono fatte con carbone coke ridotto in grossi granuli. Nell'apparecchio sopra descritto però senza il manicotto e le due ultime boccie di lavaggio, tanto a freddo, che scaldando con una fiamma, sia con i gas umidi che secchi, non si ottenne alcun risultato.

Poi con carbone ridotto in granuli più piccoli si ottenne dell' NOCl, ma la produzione cessò dopo pochi istanti.

Finalmente si sostituì il coke con carbone animale e si completò l'apparecchio. Innalzata la temperatura della canna a 35° incominciò la produzione di NOCl, e variando più volte la temperatura si poté constatare che al disotto dei 35° la combinazione non ha luogo.

Riassumendo:

1.° Il carbone animale deve essere finamente granulare, seccato nella stufa a 150°.

2.° I gas e l'intero apparecchio debbono essere secchi. Lo sviluppo dei primi regolare, e nella proporzione di due volumi di NO per uno di Cl.

3.° Il carbone si deve mantenere ad una temperatura tra 40° e 50° superiore ai 35° e inferiore ai 70°.

4.° Il cloro è bene prepararlo da MnO_2 e HCl concentrato fumante, per avere più facilmente una corrente continua e regolare ed evitare un forte riscaldamento dell'apparecchio generatore.

5.° Una leggera pressione favorisce la produzione e la condensazione dell' $NOCl$.

Analisi. — Circa 50 grammi di $NOCl$ vennero distillati frazionatamente in un palloncino connesso ad un refrigerante a ghiaccio. Il distillato si raccolse in una serie di tubetti (con una strozzatura molto allungata) previamente pesati.

Durante la distillazione il termometro col bulbo immerso nel liquido rimase costantemente tra -5° e -6° .

I vari tubetti vennero saldati, ripesati ed introdotti successivamente in una boccia da pompa contenente una certa quantità di acqua ghiacciata; chiusa da un tappo di gomma attraversato da una grossa bacchetta di vetro, e comunicante per l'apertura laterale con un tubo a bolle contenente acqua.

Per mezzo della bacchetta scorrevole si rompe il tubetto, e l' $NOCl$ in contatto dell'acqua si decompone in acido cloridrico e nitroso, senza perdita alcuna. In queste soluzioni viene determinato il Cl col metodo di Vohlard.

I risultati delle analisi dei vari tubetti mantenuti nell'ordine col quale erano stati riempiti sono i seguenti;

2	$NOCl$	gr. 0,7316	trovato 53,69 %	teorico 54,16
4	"	" 0,9145	" 54,34 "	" "
8	"	" 0,6337	" 54,39 "	" "
10	"	" 1,9857	" 54,00 "	" "
12	"	" 1,7030	" 53,94 "	" "

Questi risultati insieme colla costanza del punto di ebollizione sono sufficienti per poter affermare: che questo metodo dà un prodotto puro, che l' $NOCl$ non scioglie quantità apprezzabili di Cl e di NO , e costituiscono inoltre una prova contro l'esistenza del bicloruro di Gay-Lussac.

Proprietà. — Per compiere questo studio si determinarono ancora delle costanti fisiche alcune delle quali venivano sino ad ora date dentro limiti molto larghi, ed altre erano sconosciute.

L' $NOCl$ è gassoso alla temperatura ordinaria; con un forte raffreddamento si condensa in un liquido mobilissimo di color rosso rubino.

Il suo punto di ebollizione (mantenendo il bulbo del termometro immerso nel liquido) alla pressione di 751 mm. è $-5,6$ (termometro Gheisler graduato in quinti di grado tra -10° + 60° , di cui precedentemente avevamo verificato lo zero).

In un'ultima pubblicazione dello Spiegel⁽¹⁾ sui composti dell'azoto si dà il punto di ebollizione tra -5° e -8° , da altri si dà -2° .

Raffreddato fortemente con aria liquida si rapprende in una massa solida cristallizzata di color giallo citrino che fonde tra -61° e -60° .

La determinazione del punto di fusione si fece con una pila termoelettrica racchiusa in una guaina di vetro.

W. I. Van Heteren⁽²⁾ aveva trovato la temperatura di -65° , probabilmente il suo prodotto non era molto puro.

La temperatura critica è $+163^{\circ}-164^{\circ}$; venne determinata nel modo seguente. Si riempirono parecchi tubetti molto resistenti con quantità variabili di NOCl in rapporto alla loro capacità. Si scaldarono a bagno di acido solforico e si trovò che a $+163^{\circ}-64^{\circ}$ il liquido dei tubetti passa in tutti totalmente allo stato gassoso, e per raffreddamento, alla stessa temperatura riappare.

I. I. Sudborough e I. H. Millar⁽³⁾ avevano già determinata la densità gassosa dell'NOCl da 15° a 985° ; noi ripetemmo le determinazioni tra 0° e 200° , però ad intervalli di temperatura molto più piccoli, seguendo il metodo di Meyer, sia per controllare le determinazioni di questi chimici che si erano serviti del metodo di Dumas alquanto modificato, sia per assicurarci ancora della purezza del nostro prodotto. I risultati qui sotto indicati corrispondono (salvo differenze trascurabili) a quelli dei sopradetti autori.

1	NOCl	gr. 0.2413	alla temp. di	0°	trovata la densità di	33.74
2	"	" 0.2311	"	0°	"	33.57
3	"	" 0.1772	"	10°	"	33.24
4	"	" 0.1762	"	20°	"	33.03
5	"	" 0.1752	"	30°	"	32.51
6	"	" 0.1384	"	50°	"	32.54
7	"	" 0.1359	"	100°	"	32.32
8	"	" 0.0610	"	150°	"	31.56
9	"	" 0.0400	"	200°	"	31.45
					Teorico	32.75.

(1) *Der Stickstoff*, pag. 108.

(2) *Zeit. für Anorg. Ch.* pp. 22, 277.

(3) *Journal of the Chemie*, S. 59-73.