

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIII.

1896

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME V.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

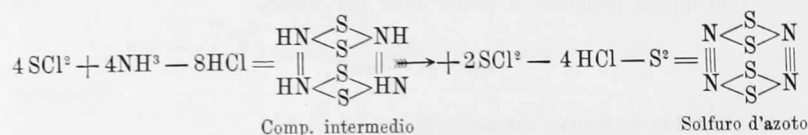
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1896

Chimica. — *Sul solfuro d'azoto*. Nota preliminare di A. ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

R. Schenck ⁽¹⁾ alcuni mesi fa, col metodo crioscopico in naftalina, determinò la grandezza molecolare del solfuro d'azoto sin' allora rappresentato colla formola N² S² e trovò che invece gli compete la formola doppia N⁴ S⁴.

Spiegò la formazione del solfuro d'azoto, per azione dell'ammoniaca sul bicloruro di zolfo, e ne interpretò la struttura nel modo seguente:



Egli trova questa possibile struttura del solfuro d'azoto d'accordo colle già note reazioni di questa sostanza e con quelle da lui osservate; dimostra che gli atomi di zolfo sono attaccati per mezzo dell'azoto, e non direttamente fra loro, perchè quando fa agire le ammine grasse secondarie sul solfuro di azoto ottiene le tiodiammine S $\begin{array}{c} \text{NR}^2 \\ \langle \quad \rangle \\ \text{NR}^2 \end{array}$ e mai le ditiodiammine S² $\begin{array}{c} \text{NR}^2 \\ \langle \quad \rangle \\ \text{NR}^2 \end{array}$.

Inoltre la rassomiglianza del solfuro d'azoto coi diazocomposti per il colore e per l'esplosività ed anche il fatto che non si combina coi joduri alchilici, gli parlano in favore d'un legame complesso fra azoto ed azoto e così viene a considerare il solfuro d'azoto qual derivato dell'ipotetica idrazina H²N ≡ NH², che quando tenta di metterla in libertà, coll'azione delle ammine secondarie, essa immediatamente si scinde in questo modo:



Contemporaneamente A. Clever e W. Muthmann ⁽²⁾ studiarono l'azione del bromo sul solfuro d'azoto e dell'ipoazotite sul solfuro d'azoto e sui prodotti bromurati da loro ottenuti.

Io ho ripreso lo studio dei due prodotti di addizione del solfuro d'azoto col cloro studiati da Demarcay ⁽³⁾, uno giallo ed uno rosso, ai quali furono assegnate le formole NSCl e (NS)²Cl, oppure N²S²Cl² e (N²S²)³Cl² perchè dopo le ricerche di Schenck, sopra rammentate, queste formole semplici non potevano essere più accettate senza un nuovo controllo. Per ora comunico i

⁽¹⁾ L. Ann. CCXC, pag. 171.

⁽²⁾ Berl. Ber., XXIX, pag. 340.

⁽³⁾ Comp. Rend. 1880, XCI, pag. 854.

risultati ottenuti col cloruro giallo e rimando lo studio dell'altro già iniziato ad una successiva comunicazione.

Solfuro d'azoto. — Anch'io, modificando le condizioni date da Fordos Gélis⁽¹⁾, ho preparato con buon rendimento il solfuro d'azoto ed ho trovato, come Schenck, che quando il solfuro d'azoto è puro fonde a 178°-179° e non a 160°.

Ho rideterminato la sua grandezza molecolare col metodo ebullioscopico in benzolo e tetracloruro di carbonio, come risulta dai seguenti dati che come quelli ottenuti da Clever e Muthmann col solfuro di carbonio, confermano la formola N^4S^4 data dallo Schenck:

Solvente	Concentrazione	Inalzamento termometrico	Peso molecolare (calcolato, per N^4S^4 , 184)
Benzol.	1,172	0,170	184
	1,703	0,240	189
	3,727	0,515	193
	4,649	0,635	195
Tetracloruro di carbonio ⁽²⁾ .	0,861	0,242	187
	1,007	0,273	194
Idem	0,513	0,140	193
	0,607	0,175	182
	0,939	0,245	201

Clorosolfuro d'azoto giallo. — Demarçay⁽³⁾ preparò il clorosolfuro d'azoto giallo facendo passare una corrente di cloro sul solfuro d'azoto sospeso nel cloroformio; lo descrisse come un composto cristallizzato in grossi prismi giallo-pallido, brillantissimi, che si decompone rapidamente coll'umidità, e che si scinde col calore parzialmente in azoto e proto cloruro di zolfo; quest'ultimo poi si combina al clorosolfuro d'azoto restato per dare composti più stabili e notò che questa trasformazione avviene anche alla temperatura ordinaria, quando si lascia per qualche mese a sè la soluzione cloroformica.

Io ho ripreparato il detto clorosolfuro d'azoto sostituendo il cloroformio col tetracloruro di carbonio e per evitare le perdite dovute alla solubilità, volatilità, facile decomposizione col calore, e specialmente coll'umidità, che altera questo cloruro rapidissimamente come se fosse pentacloruro di fosforo,

(1) L. Ann. LXXVIII, pag. 71; LXXX, pag. 260.

(2) La costante ebullioscopica del cloruro di carbonio è 52,6. Ho voluto determinare sperimentalmente questa costante, come si potrà rilevare nello specchio posto infine della presente Nota.

(3) Loco citato.

mi servii di un apparecchio a due palloncini comunicanti, il quale mi permetteva di operare in atmosfera di cloro secco, di far passare la soluzione a 45° del clorosolfuro dal recipiente ove si era formato nell'altro ove si cristallizzava, e quindi di far ritornare il liquido nel primo per trasformare nuovo solfuro d'azoto, senza aggiungere solvente e fare entrare aria. La prima volta feci reagire due grammi di solfuro d'azoto in sottili cristalli (1) sospeso in 25 cc. di tetracloruro di carbonio e successivamente quantità di solfuro proporzionali al solvente.

Il clorosolfuro d'azoto si conserva benissimo nel cloruro di carbonio; infatti i cristalli (preparati due mesi fa) posseggono ancora la primitiva limpidezza ed asciugati rapidamente fra carta, all'analisi danno i seguenti valori, che corrispondono per la forma NSCl, o per un multiplo di questa:

Gr. 1,0165 di cloro solfuro d'azoto richiesero cc. 238,8 di acido solforico $\frac{n}{20}$ per saturare l'ammoniaca e danno gr. 2,8174 di SO⁴ Ba e gr. 1,7612 di Ag Cl.

	calcolato per NSCl	trovato
N	17,18	16,44
S	39,26	38,07
Cl	43,56	42,86

Cristallizza anche per raffreddamento e senza alterazione da una soluzione satura e tiepida di benzol anidro; in questo solvente ho potuto determinare la sua grandezza molecolare col metodo crioscopico (2) usando le dovute cautele per evitare ogni traccia d'umidità. I risultati sono riuniti in questo specchietto:

Concentrazione	1,939	abbassamento termometrico	0°,28	peso mol.	346
"	1,230	"	"	0, 20	" 307
"	0,955	"	"	0, 16	" 311

per N⁴S⁴Cl⁴ il peso molecolare è 326.

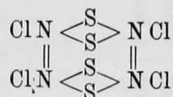
Da questi dati risulta, che al clorosolfuro d'azoto in luogo delle formule NSCl, oppure N²S²Cl² appartiene la quadrupla N⁴S⁴Cl⁴, la quale è d'accordo con quella del solfuro d'azoto N⁴S⁴ e nello stesso tempo presenta un certo interesse, poichè viene ad avvalorare l'ipotesi di Schench, che il solfuro d'azoto abbia una struttura ciclica (3).

(1) Per evitare la pericolosa operazione del polveramento del solfuro d'azoto ho disturbato la sua cristallizzazione onde avere una polvere cristallina sufficientemente tenue.

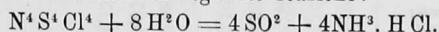
(2) Ho tentato di determinare il peso molecolare del clorosolfuro d'azoto ebullioscopicamente col tetracloruro di carbonio, ma i risultati non sono soddisfacenti, perchè incomincia a decomporsi anche alla temperatura d'ebollizione di questo solvente.

(3) Anche A. Clever e W. Muthmann (loco citato), quantunque non abbiano determinato i pesi molecolari dei bromo solfuri d'azoto da loro ottenuti, pure hanno assegnato a questi composti formule, che sono in armonia con quella del solfuro d'azoto N⁴S⁴.

Dalla struttura del solfuro d'azoto potrebbe derivare per il clorosolfuro d'azoto giallo la costituzione



Però sembra che in questa sostanza gli atomi di zolfo non si trovino, per lo meno tutti, allo stato bivalente, ma invece tetra, poichè in soluzione benzolica l'acqua moderatamente la decompone in anidride solforosa e cloruro d'ammonio come se avvenisse la seguente reazione:



Se invece l'acqua agisce direttamente, ma però in certa quantità da impedire un notevole aumento di temperatura, il clorosolfuro d'azoto si decompone con annerimento e lascia insoluta una polvere bruna, la quale è costituita in parte da solfuro d'azoto, che ho potuto identificare per le sue proprietà sì caratteristiche compresa quella del punto di fusione. Da ciò si deduce che una parte del clorosolfuro subisce la reazione sopra indicata, e che un'altra porzione viene ridotta dall'anidride solforosa a solfuro d'azoto.

Invero il clorosolfuro d'azoto ha tutti i caratteri d'un prodotto d'addizione facilmente dissociabile; esso si scinde infatti parzialmente per azione del calore per generare il cloruro rosso ed altri composti, e per azione dell'ammoniaca a freddo l'ho potuto facilmente ritrasformare nel solfuro d'azoto.

L'alcool etilico e metilico assoluti ed il fenol lo decompongono pure; ed ora ho iniziato le ricerche per stabilire se essi si comportino come l'acqua.

Facendo passare una corrente di acido cloridrico seccissimo nel solfuro d'azoto sciolto in benzolo anidro ho ottenuto è un precipitato giallo chiaro, meno alterabile all'umidità del clorosolfuro (SNCl^4), che però l'acqua fredda lo decompone dopo qualche minuto e se tiepida immediatamente.

Mi riservo lo studio di questa sostanza, dell'azione degli idracidi sul solfuro d'azoto e quello delle reazioni suaccennate colla speranza di aver qualche luce sulla struttura di tali singolari composti dell'azoto.

Determinazione della costante ebullioscopica del tetracloruro di carbonio. — Il tetracloruro di carbonio di Kalbaum, reso anidro, bolliva a 758^{mm} fra $76^{\circ},1$ e $76^{\circ},2$ ed erano purissime anche le sostanze impiegate come corpo sciolto. La costante d'innalzamento molecolare calcolata mediante la formola di van't Hoff e colle calorie di evaporazione 46,35 (trovate nelle Phys. Chem. Tabellen di H. Landolt e R. Börnstein, 1894, pag. 347) è 52,6. Colla naffalina e l'acenaftene ho ottenuto valori molto vicini al calcolato anche raggiungendo la forte concentrazione del 5 per %; così per una concentrazione non superiore all'uno per % col solfuro d'azoto e col fenol; invece coll'uretano e coll'acido benzoico valori anormali anche per concentrazioni inferiori all'uno per cento come si rileva dal seguente specchio:

