

46. Felice BUCCI. — Reazione tra nitriti alcalini ed alcune ammidi organiche. Preparazione dei cianati alcalini (\*) (\*\*).

**Riassunto.** — Per riscaldamento di una miscela in proporzioni opportune di urea e nitrito di sodio o di potassio si ha una vivace reazione con formazione del corrispondente sale alcalino dell'acido cianico. La reazione può essere utilizzata per la preparazione dei cianati alcalini e soprattutto del cianato di sodio.

Viene anche studiata l'azione del nitrito di sodio su composti amidici aventi analogia di costituzione con l'urea, e precisamente sulla tiourea e la guanidina. Mentre con la tiourea la reazione procede in modo del tutto analogo con formazione di solfocianato, dalla guanidina invece non si forma la corrispondente cianammide sodica.

**Résumé.** — Si on chauffe un mélange d'urée et de nitrite de sodium ou de potassium en proportions appropriées, on obtient une réaction vivace qui conduit à la formation du sel alcalin correspondant de l'acide cyanique. Cette réaction peut être utilisée dans la préparation des cyanates alcalins et surtout du cyanate de sodium.

L'A. étudie l'action du nitrite de sodium sur les composés amidiques ayant une constitution analogue à celle de l'urée, et plus précisément sur la thiourée et la guanidine. Tandis que la réaction avec la thiourée se produit d'une façon analogue et donne du solfocyanate, on n'obtient pas avec la guanidine la forme correspondante de cyanamide de sodium.

**Summary.** — Heating a urea and sodium nitrite mixture in suited proportions a vivid reaction results yielding the corresponding alkaline salt of hydrocyanic acid. This reaction can be used for the preparation of alkaline cyanates and first of all sodium cyanate.

The action of sodium nitrite upon amidocompounds like urea such as thiourea and guanidin was also investigated. While thiourea furnishes a similar reaction yielding thiocyanic acid, guanidin does not yield the corresponding sodium cyanamide salt.

**Zusammenfassung.** — Durch Erwärmung eines richtig abgemessenen Gemisches von Harnstoff und Natrium oder Kaliumnitrit kommt es zu einer lebhaften Reaktion unter Bildung des entsprechenden Alkalisalzes

---

(\*) Il procedimento di preparazione dei cianati alcalini descritto nella presente Nota è protetto da brevetto.

(\*\*) Presentato al VI Congresso Nazionale di Chimica e XXIII Congrès de Chimie Industrielle - Milano, 17-23 settembre 1950.

der Cyanwasserstoffsäure. Die Reaktion kann zur Darstellung von Alkalicyanaten, vor allem von Natriumcyanat verwendet werden.

Ess wurde auch die Wirkung von Natriumnitrit auf harnstoffähnliche Amide, nämlich Thioharnstoff und Guanidin geprüft. Während es bei Verwendung von Thioharnstoff in analoger Weise zur Bildung der Rhodanverbindung kommt, ergibt das Guanidin kein entsprechendes Natriumcyanamid.

---

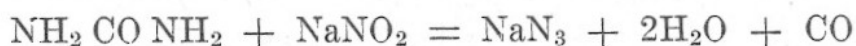
Per la preparazione, sia di laboratorio sia industriale, dei sali soprattutto alcalini dell'acido cianico sono riportati in letteratura numerosi procedimenti. Si ricorre frequentemente alla ossidazione, per via umida o per via secca, di cianuri semplici o complessi, con l'impiego di sostanze ossidanti varie: ipocloriti, ossidi di piombo, biossido di manganese, permanganato di potassio, bicromato di potassio, acqua ossigenata, perossidi alcalini, persali, ecc. Tuttavia, poichè i cianuri sono prodotti piuttosto costosi, si è cercato, particolarmente in questi ultimi decenni, di ottenere i sali dell'acido cianico per altra via, da composti a più basso prezzo. Secondo alcuni brevetti possono essere impiegati a tale scopo derivati della cianammide, quali le cianammidi alcaline ed alcalino-terrose e la diciandiammide, facendo reagire tali sostanze con carbonati alcalini od anche con altri sali alcalini di acidi inorganici (solfuri, fluoruri, in presenza di  $\text{CO}_2$ ) (1). Tecnicamente più importanti sono però i procedimenti che impiegano come prodotto di partenza l'urea (od anche miscele di composti capaci di formare urea, ad es. ammoniaca + anidride carbonica), che di solito viene fatta reagire con carbonati alcalini od alcalino-terrosi (2). Anche in questo caso, però, sono stati talora impiegati altri sali inorganici: solfuri, cianuri, solfiti, tiosolfati (3), e persino carburi e idruri (4). Recentemente A. SCATTERCOOD (5), in considerazione del basso costo dei prodotti, urea e carbonati alcalini, impiegati per la preparazione dei cianati secondo i brevetti sopracitati, ha rielaborato e modificato il procedimento allo scopo di ottenere i cianati allo stato di maggior possibile purezza. I risultati sono stati buoni per il cianato potassico, meno soddisfacenti per il cianato di sodio, che con tale procedimento non si riesce ad ottenere puro ed esente da carbonato se non dopo cristallizzazione, che abbassa fortemente la resa in cianato.

Tra i diversi composti inorganici sopra menzionati, che sono stati finora impiegati per la preparazione di cianati a partire dall'urea, non figurano i nitriti alcalini; sulla formazione di cianati mediante l'im-

piego di sali di ossiacidi dell'azoto è riportata in letteratura soltanto una reazione studiata da LUDOW (6): per riscaldamento di una miscela in proporzioni opportune di nitrato sodico e carbone si forma cianato sodico insieme con cianurato e con un altro composto non precisato.

Io ho pertanto ritenuto interessante studiare l'azione dei nitriti alcalini sull'urea, a caldo ed in assenza di acqua: ciò mi ha condotto a mettere a punto il procedimento di preparazione dei cianati alcalini che descriverò in dettaglio nella parte sperimentale.

Per riscaldamento graduale di una miscela intima, in proporzioni equimolecolari, di urea e nitrito di sodio secchi, si ha una reazione vivacissima, che culmina in una istantanea deflagrazione, il che evidentemente impedisce che la reazione venga eseguita con quantitativi un po' notevoli di sostanze. Ancora maggiore è la violenza della reazione se la miscela è nel rapporto di due molecole di nitrito per una di urea: anche operando con quantità piccolissime di miscela si hanno esplosioni di grande violenza. Tale circostanza mi aveva in un primo tempo fatto sorgere la supposizione che nella reazione si formasse azotidrato di sodio:



Ma in parecchie prove eseguite moderando ed interrompendo il riscaldamento prima che si verificasse l'esplosione o la deflagrazione, sia con la miscela nel rapporto  $2\text{NaNO}_2$ : 1 urea sia con quella in proporzioni equimolecolari, non ho mai potuto riscontrare la formazione di azotidrato: nel primo caso ( $2\text{NaNO}_2$ : 1 urea) la reazione procede con formazione di carbonato sodico:



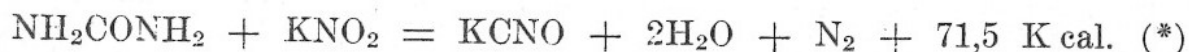
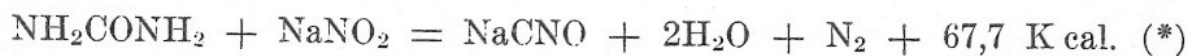
La elevata tonalità termica (\*) di questa reazione è in armonia con la violenza con cui la reazione stessa si verifica. Ho potuto del resto stabilire che anche con altre ammidi di acidi organici il nitrito sodico reagisce a caldo nello stesso modo, con formazione del sale sodico dei corrispondenti acidi organici. Con l'ossammide la reazione si verifica con grande facilità con formazione di ossalato sodico in quantità elevata; con l'acetamide, anche se impiegata in grande eccesso, la reazione è assai incompleta, ma anche in questo caso, tuttavia, l'acetato sodico si forma in quantità nettamente apprezzabile.

Quando l'urea ed il nitrito di sodio o di potassio reagiscono in pro-

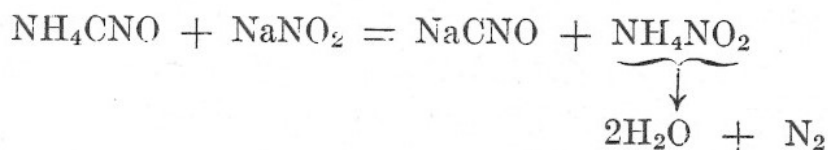
---

(\*) Calcolata dai calori di formazione dei composti che figurano nella equazione.

porzioni equimolecolari, il prodotto principale della reazione è il corrispondente cianato alcalino:



Evidentemente l'urea reagisce come se si trattasse del suo isomero cianato d'ammonio, e da questo punto di vista le reazioni scritte sopra sono vere e proprie reazioni di doppio scambio, essendo l'acqua e l'azoto i prodotti della decomposizione del nitrito ammonico:

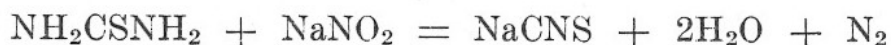


Veramente, nel prodotto della reazione si riscontra la presenza, accanto al cianato sodico, anche di notevoli quantità di carbonato, ma quest'ultimo probabilmente deriva dalla decomposizione ed ossidazione del cianato ad opera dell'ossigeno atmosferico, alla elevata temperatura che si raggiunge nella deflagrazione. Ho quindi cercato di moderare la reazione in modo da eliminare la deflagrazione, e tale risultato ho ottenuto senza difficoltà aumentando la quantità di urea. Con la miscela di urea e nitrito alcalino nel rapporto 2 urea: 1 nitrito, la reazione, a 200°, è ancora notevolmente vivace, ma, seguendo opportune modalità che saranno descritte nella parte sperimentale, può essere eseguita facilmente e senza pericolo anche se si opera su forti quantità di sostanze. I prodotti che si ottengono con il procedimento da me indicato sono costituiti da cianati alcalini allo stato di notevole purezza, soprattutto nel caso del cianato di sodio, che senza dubbio è tecnicamente il più importante ed anche, come ho già accennato, il più difficile ad ottenersi puro ed esente da carbonato con il sopracitato procedimento di SCATTERGOOD (5). Data la facilità con cui i cianati subiscono l'idrolisi in soluzione acquosa e le conseguenti perdite derivanti dalla purificazione per cristallizzazione, il procedimento di preparazione dei cianati da urea e nitriti alcalini descritto nella presente Nota, e che normalmente consente di omettere la cristallizzazione dei prodotti, ha costituito oggetto di brevetto.

Ho infine voluto estendere la reazione ad alcune ammidi organiche aventi analogia di costituzione con l'urea, e precisamente alla tiourea ed alla guanidina. Con tiourea e nitrito sodico in proporzioni equimolecolari e per moderato riscaldamento la reazione, che è abbastanza vivace ma non

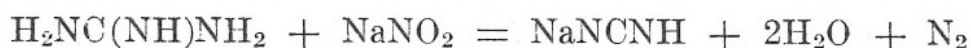
(\*) Calcolata dai calori di formazione dei composti che figurano nella equazione.

accompagnata da deflagrazione, procede in modo del tutto analogo con formazione di solfocianato sodico:



Poichè però tale formazione di solfocianati alcalini dalla tiourea non presenta alcun interesse pratico, ho ritenuto superflue ulteriori prove tendenti a stabilire le condizioni migliori di esecuzione della reazione.

Per quanto riguarda la guanidina, ho impiegato non la base libera, di non agevole impiego nel tipo di reazione di cui trattasi, ma il suo carbonato, nel rapporto di 2 oppure 3 mol. per 1 mol. di  $\text{NaNO}_2$ : come già per l'urea, ho dovuto infatti aumentare la quantità di ammidi per moderare la reazione che è molto energica ed accompagnata da deflagrazione e proiezione di sostanza. Se la reazione fosse analoga a quella che si verifica con l'urea e con la tiourea, dovrebbe formarsi in questo caso la cianammide monosodica:



Ciò in realtà non avviene: nel prodotto della reazione si riscontra la presenza, accanto a cianuro, di cianato sodico, e ciò indica che la guanidina subisce l'idrolisi con formazione di urea, la quale poi, reagendo con il nitrito, dà il cianato.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Preparazione del cianato di sodio.* — Si prepara una miscela intima di urea e nitrito di sodio secchi, nel rapporto di 2 mol. di urea per 1 di nitrito. Tale miscela, riscaldata in bagno d'olio o di lega, fonde a 125-130°; a temperatura alquanto superiore, intorno a 150°, ha luogo un moderato sviluppo di bolle gassose costituite in parte da ammoniaca. Contemporaneamente la massa fusa, dapprima abbastanza fluida, va addensandosi sempre più e comincia a rigonfiare, finchè ad un certo punto la reazione improvvisamente si accelera e diviene vivacissima, con assai rapido ed abbondante sviluppo di fumi biancastri e di ammoniaca. Per tale motivo se si opera su quantitativi un po' notevoli di miscela, superiori a g 6 di nitrito di sodio, è necessario effettuare la reazione a poco a poco proiettando la miscela gradualmente su una superficie, preferibilmente di porcellana, opportunamente riscaldata: si può impiegare a tale scopo una ampia e non troppo bassa capsula di porcellana a fondo piano immersa fino a circa metà della sua altezza in bagno di lega o d'olio a 210-220°. Quando la miscela arriva a contatto con il fondo riscaldato della capsula, la

reazione ha inizio subito e procede assai rapidamente e con notevole vivacità, con fusione ed abbondante sviluppo di gas, fra cui ammoniaca, e di fumi e vapori e, quasi subito, solidificazione della massa. Le aggiunte successive di miscela vengono effettuate quando si è calmata la reazione dell'aggiunta precedente.

E' naturalmente necessario operare sotto una cappa d'aspirazione. Quando tutta la miscela è stata in tal modo gradualmente proiettata nella capsula, il prodotto solido della reazione viene ancora tenuto per un'ora a 220°; quindi la massa, che è di color bianco un po' tendente al nocciola, viene raccolta, polverizzata e mescolata intimamente con una quantità di urea corrispondente a mol. 0,4 per una mol. di nitrito sodico. La miscela, posta in crogiuolo di forma bassa e larga, od anche in capsula di porcellana, viene dapprima tenuta per 1-2 ore in muffola termoregolata a 190°, fino a quando è fortemente diminuito lo sviluppo di ammoniaca. Quindi, tenendo sempre il prodotto entro la muffola, la temperatura di quest'ultima viene fatta salire a 530°. Il prodotto viene allora estratto dalla muffola, grossolanamente polverizzato ed infine tenuto nella muffola a 530° per un'ora od anche per un tempo superiore, in relazione alla quantità di prodotto su cui si opera: in ogni caso il riscaldamento in muffola viene interrotto quando la soluzione acquosa del prodotto con una soluzione di nitrato di cobalto dà un liquido non più torbido ma limpido, intensamente colorato in azzurro. Per ottenere un prodotto esente da carbonato (\*) è necessario che la temperatura del forno non superi quella indicata (\*\*) (530°). Operando a temperature superiori, più prossime a quella di fusione del cianato di sodio (550° (7)), diviene sensibile la decomposizione pirogenica del cianato sodico, con formazione di carbonato. E' appunto per tale motivo che, dopo avere eseguito prove orientative e di confronto, ho preferito un prolungato riscaldamento del prodotto a temperatura inferiore a quella di fusione. Si può anche, dopo avere, come è stato indicato, mescolato con mol. 0,4 di urea il prodotto della prima reazione, riscaldare la miscela fino a farla rammollire e quindi fondere, interrompendo il riscaldamento quando dalla massa fusa non si svolgono più bolle gassose. Il procedimento diviene in tal modo più rapido di quello descritto, ma con esso ho sempre ottenuto prodotti con-

---

(\*) La ricerca del carbonato può essere effettuata aggiungendo a qualche cm<sup>3</sup> della soluzione acquosa del prodotto una goccia di ammoniaca e quindi qualche goccia di soluzione di cloruro di calcio. In presenza di carbonato, nel saggio con nitrato di cobalto descritto sopra non si potrà ottenere in nessun caso un liquido limpido, perchè naturalmente precipita carbonato di cobalto. In tal caso, ogni ulteriore riscaldamento sarebbe superfluo, anzi dannoso.

(\*\*) E' anche opportuno evitare il contatto diretto del crogiuolo contenente il prodotto con il pavimento soprariscaldato della muffola, posando il crogiuolo stesso su adatto sostegno e treppiede.

tenenti quantità sensibili di carbonato sodico. Ciò è stato riscontrato, come ho accennato nella parte generale, anche da SCATTERGOOD (5); secondo KIRK e OTHMER (7), tale decomposizione pirogenica del cianato di sodio è più rapida in presenza dell'ossigeno dell'aria. Poichè tale comportamento del cianato di sodio alle alte temperature non concordava con la notizia, riportata in letteratura (8), che il sale è stabile al rosso vivo a pressione atmosferica, ho eseguito alcune determinazioni del carbonato sodico contenuto in campioni di cianato di sodio prima e dopo la permanenza in muffola per 20-30 minuti a 560°-600°: ho in tal modo potuto confermare che già alle temperature indicate la formazione di carbonato dal cianato di sodio è considerevole.

Il prodotto ottenuto col procedimento descritto è bianco, cristallino, leggermente aggregato; la resa è praticamente quantitativa, a parte le piccole perdite dovute a cause meccaniche. La purezza del prodotto è notevole: la percentuale di cianato sodico infatti non è inferiore al 99%. Di solito il prodotto contiene un po' di cianuro sodico (intorno al 0,1%); il carbonato è assente, o presente solo in tracce se, come si è detto, nella preparazione si è usato l'accorgimento di non superare la temperatura di 530°. Per l'analisi, è stato seguito il procedimento indicato da CHARLOT e BÉZIER (9): precipitazione del carbonato per aggiunta di nitrato di calcio in presenza di ammoniaca, neutralizzazione con nitrato di magnesio; nel filtrato, aggiunta di nitrato d'argento titolato, in eccesso, filtrazione e titolazione di ritorno dell'eccesso di argento col metodo Volhard. Si determina in tal modo  $CNO' + CN'$ ; su altra aliquota si determina il solo cianuro traendo profitto del fatto che il cianuro d'argento, a differenza del cianato, è insolubile in acido nitrico diluito.

*Preparazione del cianato di potassio.* — In relazione alla circostanza che il cianato di potassio fonde a temperatura assai più bassa del cianato di sodio (non ho trovato in letteratura questo dato; in base alle mie osservazioni dirette tale temperatura è prossima a 325°), le modalità indicate per la preparazione del cianato di sodio sono state alquanto modificate, nel senso di riscaldare il prodotto della prima reazione dell'urea con il nitrito di potassio a temperatura non più inferiore ma superiore a quella di fusione del cianato di potassio. Si opera nel modo seguente: una miscela intima di urea e nitrito di potassio secchi, nel rapporto di due mol. di urea per una di nitrito, viene fatta reagire esattamente nel modo indicato per il cianato di sodio; la reazione si verifica con manifestazioni del tutto analoghe. In questo caso il prodotto solido che si ottiene, di color bianco giallognolo, viene tenuto per un'ora e mezza a 220°; quindi viene raccolto, polverizzato e mescolato intimamente con mol. 0,4 di urea (per una mol. di nitrito). La miscela, posta in ampia

capsula di porcellana e gradualmente riscaldata, rammollisce, rigonfia e ribolle, sviluppando ammoniaca, infine fonde completamente e dalla sua massa si svolgono molte bolle gassose. Il riscaldamento viene interrotto quando tale sviluppo di bolle è praticamente cessato e la massa fusa, dapprima fortemente torbida, è divenuta quasi del tutto limpida, alquanto colorata in bruno-marrone chiaro. Immergendo nel liquido la punta di una bacchetta di vetro se ne preleva allora una piccola quantità, che si discioglie in qualche cm<sup>3</sup> di acqua: su tale soluzione si esegue il saggio per la ricerca del carbonato già indicato per il cianato di sodio. Se il saggio riesce positivo, si aggiunge alla massa fusa ancora una piccola quantità di urea, fino ad ottenere, nel saggio stesso, un risultato negativo od almeno solo una lieve opalescenza. Occorrono a tale scopo all'incirca mol. 0,1 di urea, che si aggiungono a poco a poco, agitando la massa fusa dopo ogni aggiunta, che determina una vivace effervescenza con sviluppo di ammoniaca. Dopo aver aggiunto l'ultima porzione di urea si riscalda ancora per alcuni secondi fino a cessazione dello sviluppo di bolle gassose.

Anche in questo caso la resa è praticamente quantitativa. Il prodotto, solidificato, è di color bianco, ed è di solito un po' meno puro del cianato di sodio: non sempre, infatti, si riesce ad ottenerlo del tutto esente da carbonato e nitrito, ed anche la quantità di cianuro in esso contenuta è leggermente superiore a quella presente nel sale sodico. Naturalmente, allo scopo di ottenerlo completamente puro, il prodotto può essere sottoposto a cristallizzazione, seguendo le indicazioni descritte al riguardo in letteratura. (5; 10).

Roma, Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica, luglio 1950.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Brevetto olandese 47979, Chem. Zentr., *II*, 689 (1940).
- (2) Brevetto americano 1915425, Chem. Zentr., *II*, 1928 (1933); brevetto francese 695497, Chem. Zentr., *II*, 2514 (1931).
- (3) Brevetto francese 731167, Chem. Zentr., *II*, 3159 (1932).
- (4) Brevetto francese 692481, Chem. Zentr., *I*, 852 (1931).
- (5) Inorganic Syntheses, Mc Graw - Hill Book Company, New York-London (1946), Vol. *II*, pag. 86-90.
- (6) Chem. Zentr., *II*, 273 (1911).
- (7) R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Interscience Encyclopedia Inc., New York (1949), Vol. *IV*, pag. 734.
- (8) Ann. Chim., *5*, 242 (1926).
- (9) G. CHARLOT, D. BÉZIER, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Masson et Cie, Paris (1945), pag. 479.
- (10) LEMOULT, Ann. Chim. Phys., *16*, 363 (1899); ERDMANN, Ber., *26*, 2438 (1893).