

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

lora il permanganato; dà un sale d'argento ed uno di ammonio che per riscaldamento sotto pressione si converte in un anidride che fonde a 113°-114° e che fu già descritta dal Wallach.

Interessante è la trasformazione che lo Czerny ha operata su questo acido sciogliendolo in acido solforico concentrato e versando la soluzione sul ghiaccio.

Egli è pervenuto così ad un nuovo prodotto  $C_{10}H_{16}O_2$ , cristallino e che fonde a 77°, che non è più acido, stabile al permanganato onde lo Czerny sospetta trattarsi di un lattone.

Non è improbabile che l'*ossifencone* da me isolato sia una sostanza di natura analoga.

In una prossima Nota pubblicherò lo studio dettagliato sui prodotti della ossidazione biologica del fencone.

**Chimica.** — *Nuove ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico* (1). Nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I sali dell'acido nitroidrossilamminico con i metalli alcalini si possono facilmente preparare partendo dagli idrati corrispondenti ed i sali dei metalli alcalino terrosi e di qualche metallo pesante si ottengono per doppia decomposizione dal sale sodico (2). Invece tutti i numerosi tentativi diretti a preparare gli eteri corrispondenti sono rimasti finora privi di risultato: abbiamo fatto reagire sul sale di sodio e di piombo, sciolti in acqua oppure sospesi negli alcool o nell'etere i ioduri alcoolici, il solfato bimetilico, i sali dell'acido etilsolforico, ma sempre con esito negativo. Gli eteri dell'acido iponitroso si preparano, come è noto, dal corrispondente sale d'argento, ma noi non abbiamo potuto giovarci di questo mezzo giacchè il sale d'argento dell'acido nitroidrossilamminico è sommamente alterabile. Trattando infatti una soluzione acquosa del sale sodico con nitrato d'argento, si ottiene un precipitato giallo che subito annerisce. Tale proprietà è comune alla maggior parte degli acidi idrossammici, vale a dire di quegli acidi che nella loro molecola contengono anche il residuo.

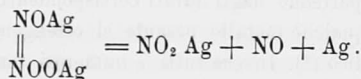
(NOH)''

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

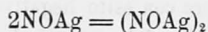
(2) Il sale sodico reagisce fortemente alcalino, probabilmente perchè in soluzione acquosa subisce una parziale idrolisi. Questo fatto rende probabile che l'acido nitroidrossilamminico, al pari dell'acido iponitroso, sia debole; però la facilità con cui si decompone, ancora non ci ha permesso di misurare direttamente la sua costante di affinità. Per

Infatti l'acido idrossilamminsolfonico, l'acido benzolsolfonidrossamico, gli acidi idrossammici organici forniscono tutti col nitrato d'argento sali che dopo breve tempo si decompongono con separazione di argento metallico (1). Se invece si opera in soluzione lievemente acida, dall'acido nitroidrossilaminico si può avere il sale d'argento alquanto più stabile: a tale scopo si aggiunge alla soluzione diluita del sale sodico una piccola quantità di acido acetico, ed il liquido fortemente raffreddato con ghiaccio e sale viene trattato con nitrato d'argento. Si separa subito il sale d'argento sotto forma di un voluminoso precipitato giallo, che all'aspetto ricorda l'iponitrito d'argento ed anche il ioduro di piombo. Sotto questa forma e per alcuni minuti il sale si mantiene inalterato; se però si toglie dal miscuglio frigorifero, incomincia subito a decomporre, il colore dal giallo passa al grigio e nello stesso tempo si sviluppano notevoli quantità di biossido di azoto. L'argento che si separa ha un aspetto splendente, e se si opera in capsula la massa assume un aspetto metallico che poco differisce da quello dell'amalgama di ammonio. Separato l'argento, filtrando rapidamente alla pompa, nel liquido si riscontrano notevoli quantità di nitrito di argento; neutralizzando con ammoniaca precipita poco iponitrito di argento.

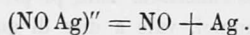
Da alcune esperienze che abbiamo eseguite, la decomposizione procede in gran parte (80-90 %) secondo l'equazione:



Sarebbe stato fino ad un certo punto da aspettarsi che anche in questo caso i residui (NOAg)'' si fossero polimerizzati per dare iponitrito

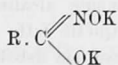


come avviene per i sali alcalini; nel caso del sale d'argento (ed in generale dei metalli facilmente riducibili od a piccola tensione di soluzione) i residui in gran parte si decompongono in metallo e biossido di azoto:



la stessa ragione ed anche per la facilità con cui si decompongono le soluzioni del sale sodico non ci è stato finora possibile di misurare il grado di idrolisi del sale, giovandoci p. e. del metodo proposto da Shields (Zeit. für phys. Chemie, 12, 167)

(1) Una soluzione alcoolica, p. e. di acido benzidrossammico per trattamento con potassa alcoolica dà un precipitato che si scioglie per successiva aggiunta di alcali. Ciò rende probabile che in queste condizioni si formino sali con due atomi di metallo



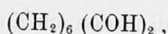
solubili nell'alcool.

La reazione procede nello stesso modo se invece di nitrato di argento si adopera l'acetato. Operando in soluzione neutra, vale a dire non acidificando prima con acido acetico, anche in questo caso non si ottiene traccia di iponitrito, la formazione del quale, quando si opera in presenza di acido acetico, è senza dubbio da attribuirsi alla polimerizzazione dei residui NOH che dapprima si pongono in libertà.

Il residuo (NOH)<sup>n</sup>, come lo confermano le nostre ulteriori esperienze, si unisce con grande facilità alle aldeidi, nitrosoderivati aromatici (1) ecc., dimodochè si può dire che la reazione è di carattere generale; anche le dialdeidi reagiscono nello stesso modo; noi finora abbiamo studiato il comportamento del gliossal (2):



e dell'aldeide suberica



che noi preparammo secondo l'elegante metodo proposto da Adolfo von Baeyer.

Gli acidi idrossammici che così si ottengono, si possono facilmente isolare per mezzo dei corrispondenti sali di rame poco solubili.

In queste reazioni le aldeidi si comportano come gli alcool del carbonio bivalente:

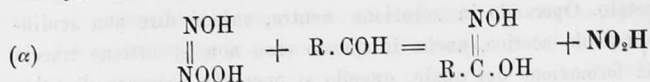


Non abbiamo invece potuto avere le reazioni degli acidi idrossammici dal glucosio e dal lattosio; questo fatto sarebbe d'accordo con altri e darebbe ragione a coloro che ammettono che queste sostanze invece di un residuo aldeidico contengano un ossigeno anidridico fra due o fra quattro atomi di carbonio consecutivi. Il fatto, da noi riscontrato, che l'aldeide glicerica facilmente reagisce, rende più probabile la seconda ipotesi. Del pari non abbiamo avuto reazioni nette dall'aldeide o-nitrobenzoica, dall'aldeide salicilica, dall'elicina e dai sali dell'acido opianico; tutte queste sostanze, come si vede, sono ortoderivati della serie aromatica, sebbene l'eccezione presentata dall'aldeide salicilica si possa anche spiegare per il fatto che i fenoli reagiscono per conto loro ed in altro senso sopra l'acido nitroidrossilamminico, come a suo tempo riferiremo. Risultato negativo abbiamo pure avuto con l'aldeide pirolica, un campione della quale ci è stato regalato dal prof. Eugenio Bamberger.

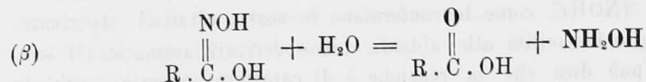
(1) Da alcune esperienze che abbiamo eseguite sembra che i nitrosoderivati alifatici reagiscano in altro senso.

(2) Ringraziamo il prof. Balbiano che ha messo a nostra disposizione alcuni grammi di questo prodotto.

Gli acidi idrossammici che in tal modo si ottengono:

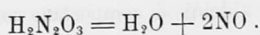


per ebollizione con acidi diluiti vengono facilmente scissi in idrossilammina e nell'acido corrispondente all'aldeide impiegata:



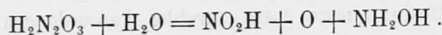
Queste due trasformazioni, prese assieme, presentano uno speciale interesse, giacchè per loro mezzo si può effettuare indirettamente una nuova scissione dell'acido nitroidrossilamminico e che si può considerare come l'inversa della sua formazione.

Nel mentre infatti gli acidi idrossammici organici ed inorganici, in generale, per azione degli acidi minerali diluiti facilmente si possono scindere in idrossilammina e nell'acido corrispondente, nel caso dell'acido nitroidrossilamminico questo non è possibile, giacchè esso perde una molecola di acqua per dare biossido di azoto:



Che in una prima fase avvenga scissione in acido nitrico ed idrossilammina non è ammissibile, poichè il nitrato di questa base è stabile in soluzione acquosa.

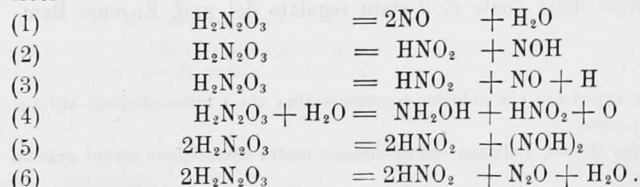
Sommando invece ( $\alpha$ ) con ( $\beta$ ) e ponendo  $\text{R.COOH} = \text{R.COH} + \text{O}$ , ne segue la nuova relazione:



Siccome l'idrolisi è avvenuta per l'acido idrossammico ( $\beta$ ), così l'atomo di ossigeno, che doveva portarsi all'acido nitroso per trasformarlo in acido nitrico, si è fissato all'aldeide per formare l'acido corrispondente.

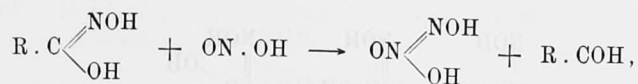
La scissione dell'acido nitroidrossilamminico nelle sostanze che hanno servito a prepararlo, idrossilammina ed acido nitrico, per quanto indiretta, si può dunque considerare come completa.

Riassumendo quanto abbiamo esposto anche nelle precedenti comunicazioni, finora ci è stato possibile scindere l'acido nitroidrossilamminico in sei differenti maniere, che per maggiore chiarezza riferiremo tutte all'acido libero:

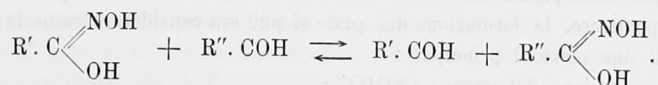


La (1) si riferisce all'acido libero, la (3) al sale d'argento, le (2), (5), (6) al sale sodico. Queste trasformazioni procedono con la massima facilità, si possono quasi tutte effettuare in tubi da saggio e si prestano benissimo come esperienze di corso.

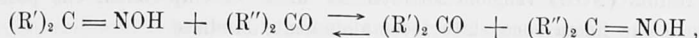
Noi abbiamo tentato di preparare l'acido nitroidrossilamminico facendo reagire i nitriti sopra gli acidi idrossammici:



ma le nostre esperienze non ebbero buon risultato, perchè il residuo (NOH)'' è unito al carbonio in modo assai più intimo che non agli altri elementi. Questo spiega anche come ci sieno finora riusciti infruttuosi i tentativi diretti ad effettuare la trasformazione espressa dallo schema (ripartizione del residuo NOH fra due aldeidi):

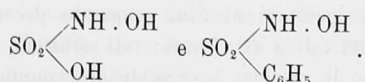


Siccome le aldeidi da una parte e gli acidi idrossammici dall'altra presentano reazioni che sono in gran parte comuni e che perciò non permettono di differenziarli, così noi abbiamo scelti acidi idrossammici che potessero fornire aldeidi facilmente riconoscibili per altre proprietà ed in questo caso soprattutto per il loro odore caratteristico, ma trattando l'acido benzidrossammico e piperonilidrossammico in soluzione acquosa e diluita, con le aldeidi formica ed acetica non ci è stato possibile percepire l'odore delle mandorle amare e dell'eliotropio. Tale trasformazione avviene invece spesso fra ossime ed aldeidi o chetoni:



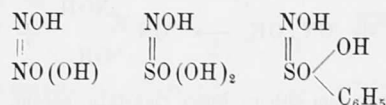
dove si può anche porre  $R = H$ . Questa reazione venne talora anche utilizzata per mettere in libertà i composti carbonilici dalle corrispondenti ossime.

La proprietà di cedere facilmente il residuo (NOH)'' non è caratteristica dell'acido nitroidrossilamminico soltanto; in questo laboratorio infatti, Rimini ha trovato che anche altri composti, noti da lungo tempo, hanno un comportamento analogo. Fra questi accenneremo all'acido idrossilamminosolfonico ed all'acido benzolsolfonidrossammico, scoperto da Piloty, ai quali vengono attribuite le formole di struttura:





Anche queste sostanze cedono con grande facilità il residuo (NOH)'' alle aldeidi per trasformarle nei corrispondenti acidi idrossammici: contemporaneamente si formano acido solforoso oppure benzolsolfonico. Siccome queste reazioni si compiono solamente in soluzione alcalina, non è improbabile che i sali di questi acidi possiedano (in presenza di molto alcali) una struttura analoga a quella dei sali dell'acido nitroidrossilammnico:



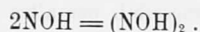
Tale struttura darebbe ragione dell'analogia con cui questi composti si scindono nel residuo (NOH)'' da una parte e negli acidi nitroso, solforoso e benzolsolfonico dall'altra.

Come caso particolare, tutte queste sostanze, come è noto, possono dare acido iponitroso, la formazione del quale si può ora considerare come la risultante di due reazioni principali:

(a) scissione del gruppo (NOH)'' :

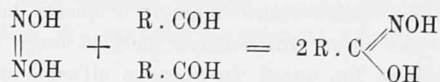


(b) polimerizzazione del gruppo (NOH)'' :



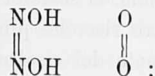
La (a) è una reazione di primo ordine; la (b) segue con tutta probabilità l'andamento delle reazioni bimolecolari; questo spiegherebbe come i rendimenti migliori in iponitrito si abbiano quando si operi in soluzioni molto concentrate; in tal modo i sali si formano in modo assai più rapido ed i residui (NOH) vengono sottratti ad altre decomposizioni che possono subire e che finora sono state incompletamente studiate.

La facilità con cui gli acidi prima considerati possono cedere il gruppo NOH rendeva, fino ad un certo punto, probabile che anche l'acido iponitroso stesso potesse reagire p. e. con le aldeidi per trasformarle nei corrispondenti acidi idrossammici:



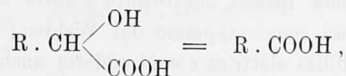
Però le esperienze che noi abbiamo finora eseguite hanno dimostrato che questo non è il caso. Abbiamo operato sempre a parità di condizioni, partendo da soluzioni di iponitriti alcalini preparate decomponendo il sale di argento con la quantità voluta dei cloruri; tali soluzioni, per trattamento con aldeidi, non forniscono le reazioni degli acidi idrossammici e con i cloridati delle ammine secondarie alifatiche non danno origine ai tetrazoni.

Ciò dimostra che nell'acido iponitroso i due residui NOH sono legati fra loro in modo assai più stabile che non negli altri composti che prima abbiamo preso in considerazione. Questo fatto, a nostro modo di vedere, pone in rilievo un'altra volta l'analogia che esiste fra l'ossigeno e il gruppo (NOH)', analogia cui abbiamo accennato in una precedente comunicazione. Da questo punto di vista l'acido iponitroso si potrebbe paragonare all'ossigeno molecolare:

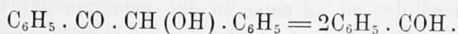


l'acido iponitroso difficilmente si scinde nei gruppi (NOH)', e nella maggior parte delle ossidazioni anzichè impiegare ossigeno molecolare, si ricorre a quelle sostanze che con maggiore facilità cedono tutto o parte del loro ossigeno.

Accenneremo infine che le scissioni prima considerate ricordano, fino ad un certo punto, certe trasformazioni che presentano taluni composti del carbonio. È noto p. e. che molti ossiacidi vengono scissi in aldeidi ed acido formico (moncoaldeide dell'acido carbonico)



e che il benzoino può fornire due molecole di aldeide benzoica ecc.



Si vede subito che nel caso dei composti inorganici, di cui prima ci siamo occupati, si formano prodotti a funzione chimica analoga: infatti il gruppo (NOH) si può considerare come l'aldeide dell'acido nitroso, e l'acido nitroso, solforoso e benzolsolfonico come le aldeidi degli acidi nitrico, solforico e benzolsolfonico.

**Chimica fisica.** — *Esperienze crioscopiche con i bromuri d'arsenico e d'antimonio.* Nota di FELICE GARELLI e VITTORIO BASSANI, presentata del Socio G. CIAMICIAN.

Durante l'anno scorso abbiamo istituito delle ricerche per studiare il comportamento come solventi crioscopici di tre interessanti composti: il *ioduro di metilene*, il *bromuro d'arsenico*, il *bromuro d'antimonio*. I risultati ottenuti furono esposti nella tesi di laurea manoscritta presentata dal secondo di noi alla Facoltà di scienze della R. Università di Modena nella sessione autunnale d'esami del 1900.