

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Nuove reazioni del nitrossile (biossiammoniaca).*

Nota del Corrispondente A. ANGELI e del dott. F. ANGELICO (1).

Col nome di nitrossile noi abbiamo indicato il residuo:



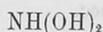
che rappresenta uno dei prodotti che si formano nella « scissione alcalina » di alcuni derivati inorganici dell'idrossilammina, costituiti in modo analogo all'acido nitroidrossilamminico:



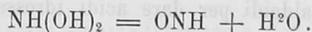
Riguardo alla struttura del nitrossile diremo che, a prima vista, alcune reazioni conducono ad attribuirgli la forma:



nella quale l'azoto figurerebbe come monovalente; ma lo studio di altre trasformazioni ed un più attento esame dei fatti rendono molto più probabile, come già a suo tempo ponemmo in rilievo, che esso sia da considerarsi come la *biossiammoniaca* (acido ipofosforoso della serie dell'azoto):



ovvero come la corrispondente anidride:



Tale supposizione viene anche avvalorata dal fatto che ossidando l'idrossilammina con acido di Caro, si ottiene un liquido che si comporta come le sostanze che cedono il nitrossile (2):



Non è improbabile che la biossiammoniaca perda subito una molecola di acqua, giacchè come si verifica per la maggior parte dei composti del carbonio, finora non sono note sostanze nelle quali due ossidrili sieno uniti allo stesso atomo di azoto.

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

(2) Questi Rendiconti 1901, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

Secondo questo modo di vedere la biossiammoniaca (nitrossile) rappresenterebbe un termine dei successivi prodotti di ossidazione dell'ammoniaca:

NH_3	ammoniaca
$\text{NH}_2(\text{OH})$	idrossilammina
$\text{NH}(\text{OH})_2$	biossiammoniaca
$\text{N}(\text{OH})_3$	acido nitroso

dove, per rendere l'analogia più appariscente, l'acido nitroso è rappresentato sotto forma di idrato.

Dei due termini estremi, l'ammoniaca (naturalmente sotto forma di idrato) è una base debole ($K = 0,0023$) e l'acido nitroso è un acido del pari debole ($K = 0,045$). La costante di affinità dell'idrossilammina non è stata ancora determinata, ma senza dubbio si tratta di una base debolissima, giacchè non dà sali stabili che con gli acidi energici ed anche questi sali sono fortemente idrolizzati in soluzione acquosa. La biossiammoniaca, intermedia all'idrossilammina ed all'acido nitroso, dovrebbe avere i caratteri di una sostanza quasi neutra o tutto al più di un acido debolissimo.

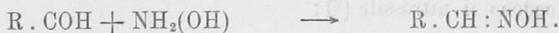
Queste sostanze, nel loro comportamento, presentano naturalmente delle differenze; ma presentano anche delle analogie, le quali sono maggiori fra due termini consecutivi, mentre le differenze si fanno più spiccate nei termini estremi (ammoniaca ed acido nitroso).

Notevole p. e. è l'analogia di comportamento fra *ammoniaca* ed *idrossilammina*, giacchè entrambe reagiscono col gruppo carbonilico, cianico, nitrico, con i composti a doppi legami, ecc.

La *biossiammoniaca* ha un comportamento che ricorda quello dell'idrossilammina ed anche quello dell'*acido nitroso*. Infatti la biossiammoniaca reagisce p. e. sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:



nello stesso modo che l'idrossilammina fornisce le ossime:

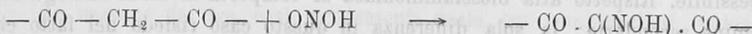


Biossiammoniaca ed idrossilammina reagiscono entrambe sui veri nitrosoderivati per dare rispettivamente nitrosoidrossilammine e diazocomposti. L'idrossilammina, come si è detto, si addiziona ai doppi legami per dare idrossilammine sostituite (Harries) e da alcune osservazioni fatte in questo Laboratorio, risulta molto probabile che anche la biossiammoniaca possa fare altrettanto, in questo caso con formazione di ossime. L'acido nitroso come è noto, reagisce del pari sui composti a doppi legami, sebbene in questo caso si ottengano per lo più sostanze un poco più complesse, ma che stanno in rapporto semplice con i prodotti da cui si è partiti.

Facendo reagire l'idrossilammina sopra composti p. e. della forma :



allora sono i carbonili che prendono parte e si formano ossime ovvero anidridi delle stesse (isossazoli); invece le stesse sostanze, per azione dell'acido nitroso, forniscono isonitrosoderivati, giacchè in questo caso il solo gruppo metilenico prende parte alla reazione:

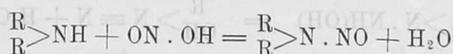


Ora, secondo alcune esperienze che noi abbiamo ultimamente eseguite, sembra che anche in questo caso la biossiammoniaca si comporti in modo analogo all'acido nitroso: vale a dire il gruppo metilenico reagisce in questo senso:



Sopra questa trasformazione ritorneremo quanto prima.

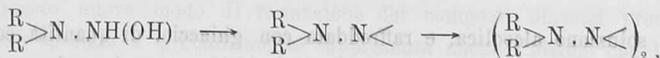
Ammoniaca ed idrossilammina non reagiscono sopra le ammine secondarie; invece l'acido nitroso le trasforma, come è noto, nelle nitrosammine:



e le stesse ammine secondarie forniscono, come a suo tempo abbiamo dimostrato (1) dei composti che contengono un atomo di ossigeno in meno delle corrispondenti nitrosammine, i tetrazoni: evidentemente la reazione procede nello stesso modo:

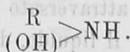


con la differenza che questo termine intermedio può a sua volta perdere una molecola di acqua e il residuo si polimerizza per dare i tetrazoni:



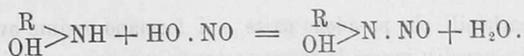
identici a quelli che si preparano, secondo il metodo di E. Fischer, per ossidazione delle idrazine.

In questo schema noi abbiamo indicato due residui qualunque, ed un caso particolare interessante lo abbiamo studiato ultimamente sopra le ammine in cui uno dei due residui R è rappresentato dall'ossidrile:

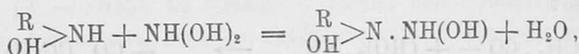


(1) Questi Rendiconti, 1900, Vol. X, 2° semestre, pag. 303.

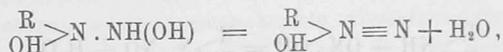
Queste sostanze non sono altro che idrossilammine monosostituite, e con acido nitroso forniscono le corrispondenti nitrosammine:



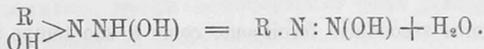
Come esempio noi abbiamo scelta la fenilidrossilammina, come la più accessibile. Rispetto alla biossiammoniaca si comporta in modo analogo alle ammine secondarie: la sola differenza in questo caso risiede nel fatto che l'ossidrile unito all'azoto imprime al prodotto intermedio un carattere speciale, l'eliminazione di acqua può compiersi in altro modo ed invece di ottenere il corrispondente tetrazone si arriva a composti diazoici:



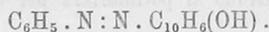
da cui per eliminazione di una molecola di acqua fra un atomo di idrogeno ed uno dei due ossidrili:



ovvero:



Invece d'isolare l'idrato del diazocomposto, noi abbiamo preferito giovarci di un artificio che in altri casi è stato impiegato con successo da Eugenio Bamberger (1): operammo in presenza di una sostanza capace di fissare il composto diazoico ed abbiamo data la preferenza all' α -naftolo, il quale con i sali del diazobenzolo forma, com'è noto, con tutta facilità il caratteristico benzolazo- α -naftolo:



La soluzione alcoolica, e raffreddata con ghiaccio, di quantità equimolecolari di fenilidrossilammina, acido benzolsolfidrossammico ed α -naftolo, venne resa alcalina con idrato sodico, aggiungendo se è necessario poca acqua in modo che tutto rimanga in soluzione. Siccome la fenilidrossilammina, in presenza di alcali, assorbe con grande rapidità l'ossigeno dell'aria, abbiamo sempre operato in ambiente di idrogeno oppure di gas illuminante: durante la reazione si nota un lieve sviluppo gassoso e quindi il recipiente venne chiuso con un tappo di gomma attraversato da un tubo di vetro che pesca nel mercurio. Dopo pochi istanti il liquido, dapprima giallognolo, assume una

(1) Berliner Berichte XXVIII, 1218; XXXVII, 629.

nitroso: la loro somma è sempre costante. Altri metodi di formazione dei composti diazoici non si possono immaginare; e se anche un giorno si riuscisse p. e. a preparare un nuovo prodotto di ossidazione dell'anilina, ciò che è assai problematico, resterebbe sempre a scoprire anche il corrispondente termine di riduzione dell'acido nitroso, tale che soddisfaccia alla condizione sopra enunciata.

Gli altri metodi che in casi speciali vengono seguiti nella preparazione di taluni composti diazoici, rientrano nella cerchia di quelli descritti ed appartengono quasi tutti, per quanto artificiosi si presentino, a quello che Griess scoperse per il primo.

Fisica matematica. — *Intorno ai problemi dell'equilibrio elettrico e dell'induzione magnetica.* Nota di E. ALMANZI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Consideriamo uno spazio finito S , limitato dalla superficie σ , che supporremo ammetta in ogni suo punto un piano tangente unico, e due raggi di curvatura finiti e diversi da zero: la superficie σ è dunque, per ipotesi, convessa.

Sia φ il potenziale di una massa distribuita sulla superficie σ con densità h , ovunque finita e continua: la derivata di φ rispetto alla normale interna n in un punto qualunque A di σ , è espressa dalla formula:

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_A = -2\pi h(A) + \int_{\sigma} \frac{\cos \theta}{r^2} h d\sigma,$$

ove $h(A)$ denota il valore di h nel punto A , $d\sigma$ l'elemento di superficie attiguo ad un punto variabile A' , r la distanza AA' , θ l'angolo che la direzione AA' forma con la normale n nel punto A .

Supponiamo che lo spazio S sia occupato da un corpo conduttore dell'elettricità, carico di una massa E , e che nello spazio esterno si trovino altre masse, comunque distribuite ma fisse, il cui potenziale diremo ψ .

Per ottenere la densità corrispondente allo stato d'equilibrio della massa E sulla superficie del conduttore, occorre determinare una funzione h , finita e continua in tutti i punti di σ , che verifichi l'equazione $\int_{\sigma} h d\sigma = E$, e tale che in un punto qualunque A di σ si abbia:

$$(2) \quad 2\pi h(A) = \int_{\sigma} \frac{\cos \theta}{r^2} h d\sigma + \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_A;$$