

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

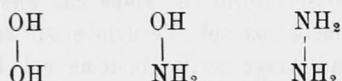
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

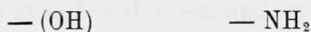
Chimica. — *Sopra alcune analogie fra derivati dell'ossigeno e dell'azoto.* Nota del Corrispondente A. ANGELI.

Le ricerche che ho eseguite in questi ultimi anni sopra i prodotti di ossidazione dell'idrossilammina, mi hanno condotto a rilevare alcune nuove analogie che si riscontrano nel comportamento di questa sostanza rispetto a quello dell'idrazina e dell'acqua ossigenata, ed in questa breve comunicazione cercherò di porre in evidenza e di ordinare alcuni dei fatti oramai meglio conosciuti, riservandomi in seguito, per mezzo di opportune ricerche, di trovare nuovi argomenti che possano parlare in favore o contro di queste analogie.

Rappresentando queste sostanze per mezzo delle solite formule (1):



si vede che esse derivano dalla diretta unione fra di loro del gruppo ossidrilico e del gruppo amminico

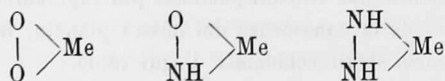


che già per conto loro presentano diverse rassomiglianze di comportamento (2).

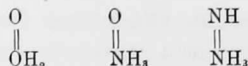
Tutte e tre sono state ottenute allo stato puro, ed hanno i seguenti punti di fusione:

Acqua ossigenata	p. fus.	1°. 4
Idrossilammina	"	33°.
Idrazina	"	— 2°.

Tutte possono dare sali, dove Me rappresenta un metallo bivalente :



(1) Senza volere con questo escludere le altre



che potrebbero spiegare ugualmente bene alcune delle reazioni che queste sostanze presentano.

(2) Veggasi anche W. Tschellinzeff, Berliner Berichte (1904), pag. 2081.

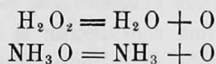
Se ne conoscono i derivati dietilici:

$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	p. ebollizione 65° " 83° " 84°	densità 0,827 " 0,829 " —
---	--	---

e forniscono anche i derivati dibenzoilici, che però non sono fra di loro comparabili; p. e. a quello che proviene dall'idrossilammina spetta la forma tautomera di acido dibenzidrossammico.

Acqua ossigenata, idrossilammina ed idrazina vengono tutte decomposte per azione del nero di platino.

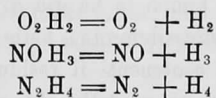
Come è noto da lungo tempo, l'acqua ossigenata e l'idrossilammina cedono facilmente un atomo di ossigeno in modo da determinare processi di ossidazione:



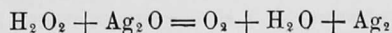
Sono troppo noti i processi di ossidazione determinati dall'acqua ossigenata, e perciò mi limiterò ad accennare che l'idrossilammina può ossidare l'idrato ferroso a ferrico, l'acido solforoso a solforico, il sesquiossido di vanadio a tetrossido ecc. Ossida pure le aldeidi negli acidi corrispondenti (passando per le ossime e successivamente per i nitrili):



Come ho già detto, queste ossidazioni sono dovute alla perdita di un atomo di ossigeno, e perciò sono limitate all'acqua ossigenata e all'idrossilammina. Nelle opportune condizioni, per azione degli ossidanti, possono anche perdere il loro idrogeno:

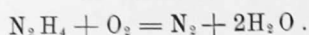


Nel caso dell'acqua ossigenata la reazione, nel modo più semplice, si può effettuare per mezzo dell'ossido di argento; come ha dimostrato A. v. Bayer e contrariamente a quanto ammettevano altri chimici, essa procede secondo l'eguaglianza ⁽¹⁾:



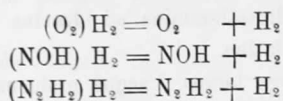
⁽¹⁾ Berliner Berichte 34 (1901), 749.

Sull'ossidazione dell'idrazina, come si sa, vennero anche fondati dei metodi analitici per determinare alcuni metalli, per mezzo del volume di azoto che si sviluppa:



Anche l'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno in modo da dare origine a biossido di azoto; ma in questo caso la reazione non procede quantitativa come nei precedenti, perchè contemporaneamente si sviluppa azoto e protossido di azoto in quantità variabili a seconda degli ossidanti che si impiegano (1), ed anche dalla concentrazione in cui si opera (2).

Di maggiore interesse sono i prodotti che possono fornire queste sostanze, quando si limiti l'ossidazione in modo che ciascheduna perda solamente due atomi d'idrogeno:

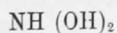


Per l'acqua ossigenata, che contiene due soli atomi d'idrogeno, evidentemente si cade nel caso prima considerato; si stabilisce un doppio legame fra i due atomi di ossigeno che si sviluppa allo stato gassoso.

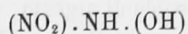
Nel caso dell'idrossilammina invece si deve pervenire al termine



identico a quello che io ho già chiamato nitrossile e che si può anche considerare come l'anidride della biossiammoniaca



Per ossidazione diretta, come si è visto, si perviene nella maggior parte dei casi ad un miscuglio di azoto, protossido di azoto e biossido, e vedremo poi per quale ragione; ma giovandosi di un artificio si può raggiungere egualmente lo scopo, come a suo tempo io ho già avuto occasione di dimostrare. Infatti, facendo reagire sull'idrossilammina, nelle opportune condizioni, alcuni derivati di acidi minerali, o contenenti il residuo di un acido minerale, p. e. l'acido nitrico, si perviene ad un prodotto che per maggiore semplicità rappresenteremo con lo schema:



il quale però non è stabile che sotto forma di sali; in questo caso funziona

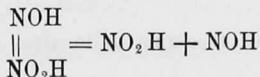
(1) Berliner Berichte 33 (1900), 30 (Knorre e Arndt).

(2) S. E. Sheppard, Proceedings Chem. Soc., 22, pag. 64.

da acido bibasico e si comporta secondo la formula tautomera (1):

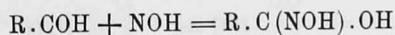


Sono appunto questi sali che hanno grande tendenza a scindersi in nitrito e nel nitrossile secondo l'eguaglianza:

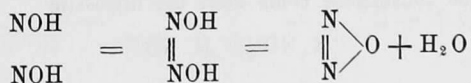


Il nitrossile è instabilissimo, e perciò finora non è stato possibile di isolarlo; tuttavia ne venne studiato il comportamento e le svariate reazioni che può subire; tali reazioni procedono nella maggior parte dei casi in modo quantitativo, ed alcune hanno già ricevuto importanti applicazioni nella pratica.

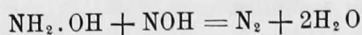
Trasforma p. e. le aldeidi negli acidi idrossammici:



si polimerizza per dare acido iponitroso e successivamente protossido di azoto:

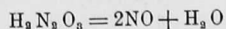


e decompone l'idrossilammina, anche in soluzione acquosa e diluita, con sviluppo di azoto:



Ciò spiega come sottoponendo l'idrossilammina all'azione dei soliti ossidanti si abbia un miscuglio di prodotti che variano col mezzo di ossidazione impiegato: una parte dell'idrossilammina può perdere i tre atomi di idrogeno, ed allora si ha biossido di azoto; può venir ossidata a nitrossile e questo si polimerizza per dare protossido di azoto; ovvero il nitrossile rea-

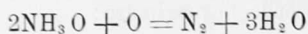
(1) Come a suo tempo ho dimostrato (Memorie Lincei, 1905, pag. 83) il biossido di azoto dimolecolare corrisponde all'anidride di questo acido:



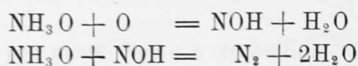
ed ho pure posto in rilievo che il biossido di azoto, sebbene gli spetti la formula semplice, in tutte le reazioni prende parte nella forma bimolecolare. Ciò sta in accordo con un fatto di ordine fisico, scoperto recentemente da K. Adwentowsky (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (1909), pag. 742, il quale ha trovato che il biossido di azoto a bassa temperatura ed elevata pressione è polimerizzato.

gisce con l'idrossilammina ancora presente ed allora si ha sviluppo di azoto. Con acido cromico, a seconda delle concentrazioni, si può avere di preferenza biossido ovvero protossido di azoto; invece con l'acido vanadico prevale lo sviluppo di azoto.

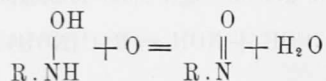
Questo fatto dimostra che la reazione che viene riportata da alcuni trattati ⁽¹⁾:



si deve considerare come la somma delle altre due:



Le precedenti trasformazioni si ripetono, per così dire, quando si considerino le idrossilammine sostituite, le quali per ossidazione forniscono, come è noto, i nitrosoderivati:



i quali si possono considerare come eteri del nitrossile



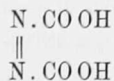
e con cui presentano anche molte reazioni che sono comuni.

Ed ora guidati da queste analogie, passiamo a considerare i prodotti di ossidazione dell'idrazina: come si è detto, essa fornisce azoto, ed in certe condizioni anche acido azotidrico.

Il termine che si dovrebbe formare in una prima fase, la diimide



e che corrisponderebbe al nitrossile, ancora non è stato possibile di isolarla perchè molto instabile, ovvero perchè ancora non si è riusciti a trovare le necessarie condizioni di esperienza. Thiele ⁽²⁾ ha trovato che l'acido azodicarbonico

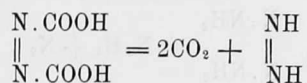


da lui scoperto, perdendo due molecole di anidride carbonica, non dà origine

⁽¹⁾ Veggasi p. e. W. Ostwald, Grundlinien d. An. Chemie 2^a ediz., pag. 358.

⁽²⁾ Liebig's Annalen 271, pag. 130.

alla diimmide, come sarebbe da aspettarsi:



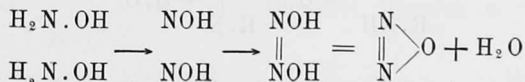
perchè questa subito si decompone in idrazina ed azoto:



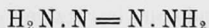
Ma io ho trovato recentemente che effettuando la decomposizione dello stesso acido per mezzo di una soluzione di acido solforico diluito assieme ai prodotti di scissione riscontrati da Thiele nel caso da lui studiato, si forma anche *acido azotidrico*



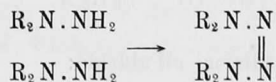
Questi fatti, a mio modo di vedere, non si possono spiegare che ammettendo che l'ossidazione dell'idrazina proceda in modo analogo a quella della idrossilammina prima studiata:



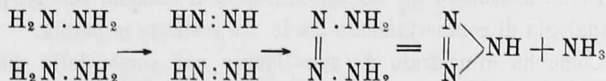
Nel caso dell'idrazina, la diimmide formatasi in una prima fase si polimerizzerà per dare il tetrazoidruro



da cui derivano i tetrazoni di E. Fischer che si preparano ossidando le idrazine secondarie:



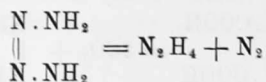
Il polimero a sua volta darà origine ad acido azotidrico:



È noto che l'idrazina fornisce acido azotidrico anche per azione dell'acqua ossigenata (1).

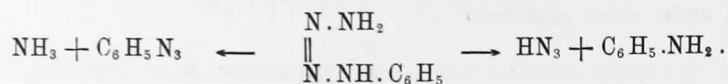
(1) Browne, Berliner Berichte 38 (1905), pag. 1825.

Ovvero il polimero si scinderà in azoto ed idrazina

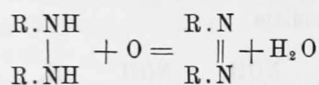


nello stesso modo che i tetrazoni possono perdere la metà del loro azoto che si sviluppa allo stato libero.

Ciò trova un'analogia nel fatto che dal prodotto di azione dei sali di diazobenzolo sull'idrazina, si può avere acido azotidrico ovvero il suo etere, la diazobenzolimmide (1):

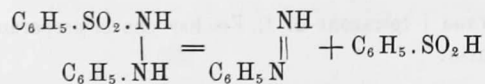


Anche in questo caso le reazioni si possono seguire meglio quando si studino le idrazine sostituite; così è noto che gli idrazocomposti danno gli azoderivati:

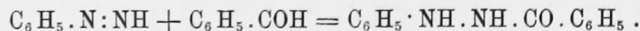


non solo, ma ancora lo scorso anno io ho dimostrato che la stessa fenilidrazina si può ossidare nel modo seguito per il caso dall'idrossilammina (2).

Facendo infatti agire gli alcali sulla benzolsolfonfenilidrazina in presenza di aldeide benzoica, si ottiene la benzoilfenilidrazina e ciò non si può spiegare che ammettendo che la reazione proceda secondo lo schema:



e che la fenildiimide si addiziona all'aldeide:



Infine accennerò ad un altro gruppo di reazioni che del pari stabiliscono una analogia di comportamento fra le tre sostanze in parola.

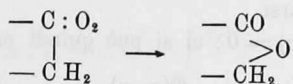
Come ha dimostrato A. von Baeyer nel corso delle sue classiche ricerche (3), i chetoni per azione dell'acido di Caro forniscono in alcuni casi

(1) Berliner Berichte 26 (1893), pag. 1263.

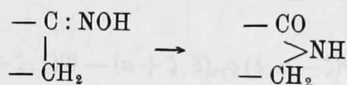
(2) Questi Rendiconti (1909), vol. 18, 1° semestre, pag. 322.

(3) Berliner Berichte 32 (1899), 3625.

dei perossidi; in altri invece danno lattoni che il Baeyer ammette derivino da un perossido formatosi in una prima fase:



in questo caso, come si vede, *l'ossigeno si stacca dall'ossigeno* ed il Baeyer paragona giustamente questa trasformazione alla trasposizione di Beckmann che presentano le ossime:



in cui *l'ossigeno si stacca dall'azoto*.

I composti dell'idrazina non vennero ancora studiati in questa direzione; ma fra i derivati dell'idrazina è noto che i fenilidrazoni perdono facilmente ammoniaca per dare indoli (sintesi di E. Fischer), che alcune tiosemicarbazidi, perdendo del pari ammoniaca, molto probabilmente in seguito ad una trasposizione analoga a quella di Beckmann, forniscono benzotiazoli ⁽¹⁾, e che i derivati dell'idrazobenzolo hanno grande tendenza a trasformarsi in derivati della semidina:



In questi casi quindi *l'azoto si stacca dall'azoto*.

Matematica. — *Sopra le funzioni permutabili*. Nota di ENRICO BOMPIANI, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Il problema di trovare tutte le funzioni permutabili con una data è stato ricondotto, dal prof. Volterra ⁽²⁾ all'altro di risolvere l'equazione integrale

$$(A') \quad \Psi(x, y) = \theta(u) - \int_u^v d\xi \int_{\xi-u}^{\xi+u} [\Psi(\xi-u, \xi) g_{12}(\xi, \xi+u) - \Psi(\xi, \xi+u) g_{21}(\xi-u, \xi)] d\xi$$

ove

$$u = \frac{y-x}{2}, \quad v = \frac{y+x}{2} \quad (0 \leq x \leq y \leq a)$$

e $\theta(u)$ è una funzione arbitraria che si annulla per $u = 0$.

⁽¹⁾ A. Hugerhoff, Berliner Berichte 36 (1903), pag. 3134.

⁽²⁾ Volterra, *Sopra le funzioni permutabili*. Rend. Acc. dei Lincei, § 2, aprile 1910.