

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

devono riuscire, anche se, invece della corrente continua s'impieghi una corrente alternata. E ciò si è verificato.

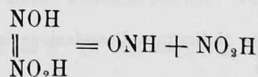
Così, lasciate le comunicazioni col galvanometro come nella figura 2, e messi i pozzetti B', E' in comunicazione con una presa della corrente alternata di città (frequenza 42), ho ottenuto una deviazione, la quale cambiava segno invertendo il campo. Del pari ho ottenuto analogo risultato sostituendo la corrente alternata alla continua nella esperienza della figura 3.

Ma esaminato il fenomeno da presso, mi sono accorto che le deviazioni erano, a parità d'intensità di corrente, assai più piccole nel caso della corrente alternata, ed inoltre che esse erano sempre di senso opposto. Si direbbe dunque che il regime stabile, di cui si è parlato alla fine del n. 4, non faccia a tempo a prodursi. Ma la spiegazione di questo inaspettato fenomeno richiederà ulteriori e, forse, non brevi ricerche. Intanto ho constatato il passaggio graduale tra il fenomeno ottenuto colla corrente continua e quello prodottosi mercè la corrente alternata a 42 periodi. Infatti, avendo disposto i necessari apparecchi per la produzione di correnti alternate di periodo variabile a piacere, ho riconosciuto che avveniva l'inversione dell'effetto allorchè la frequenza era di circa 2,5 per secondo.

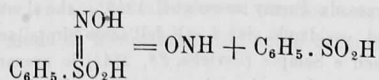
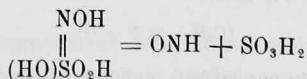
Chimica. — *Sopra le scissioni di alcuni composti dell'azoto* (1).

Nota preliminare del Socio A. ANGELI.

Ancora molti anni or sono ho dimostrato che la nitroidressilammina, sotto forma di sale sodico, subisce facilmente la scissione (2)



e che in modo perfettamente simile si comportano i sali dell'acido idrossilamminiosolfonico e dell'acido benzolsolfoidrossamico

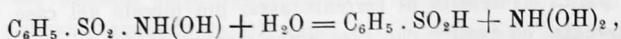


(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi superiori in Firenze.

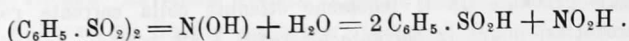
(2) Memorie Lincei, 1905, p. 83; vedi anche H. Wieland, *die Hydrazine* (Stuttgart, 1913), pag. 7.

Tutti questi acidi sono derivati dell'idrossilammina, nella quale un atomo di idrogeno è sostituito da un residuo dell'acido nitrico e, rispettivamente, degli acidi solforico e benzolsolfonico: invece nella scissione compariscono al loro posto gli acidi nitroso, solforoso e benzolsolfonico. Scissioni analoghe saranno quindi da aspettarsi dai derivati di quegli acidi che rappresentano due gradi di ossidazione di uno stesso elemento, quali p. es. gli acidi nitrico e nitroso.

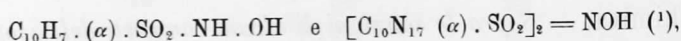
Naturalmente, questo è il modo più semplice per rappresentare queste scissioni; ma con tutta probabilità si tratta di processi di idrolisi,



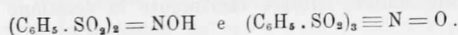
giacchè anche i derivati bisostituiti dell'idrossilammina subiscono nelle identiche condizioni una decomposizione perfettamente analoga, che si può rappresentare solamente nel seguente modo:



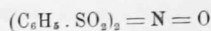
In questo caso insieme con l'acido benzolsolfonico si forma acido nitroso, che si può considerare come triossiammoniacca; e che in entrambi i casi le scissioni avvengono in questo modo, viene anche confermato dal fatto che gli α -derivati della naftalina,



(1) Come è noto, l'acido benzolsolfoidrossamico viene facilmente ossidato nei due prodotti



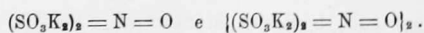
Finora non mi fu possibile di limitare l'ossidazione in modo da ottenere il termine contenente l'azoto tetravalente



analogo alla porfirina di Piloty (Berichte, 34, 1884, pag. 2354) ed all'ossido di difenilazoto di Wieland (Berichte, 47, 2111):



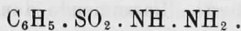
Wieland però dimentica che un prodotto perfettamente analogo, e del pari fortemente colorato, è stato preparato da Fremy ancora nel 1845, e che si ottiene in modo simile a quanto ha fatto Wieland, ossidando cioè i sali dell'acido idrossilammindisolfonico. Ancora 20 anni or sono, Hantzsch e Semple (Berichte, 28, 2744) lo avevano considerato come un derivato dell'ipozotide, come la quale può presentarsi nelle due forme molecolari



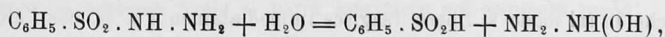
Anche il comportamento rispetto all'acido iodidrico è identico a quello che Wieland ha riscontrato per il suo prodotto.

per azione degli alcali e successivo trattamento con acidi minerali diluiti, forniscono entrambi gli acidi β -naftalinsolfonici isomeri. Queste trasformazioni sono tanto più notevoli in quanto avvengono a temperatura ordinaria anche in soluzione acquosa diluitissima.

Date le grandi analogie di comportamento che si riscontrano fra i derivati dell'idrossilammina e dell'idrazina (ed acqua ossigenata), e sulle quali ho richiamato l'attenzione in una Nota pubblicata alcuni anni or sono (1), era prevedibile che una scissione analoga venisse presentata anche da derivati dell'idrazina; e già a suo tempo io aveva studiato l'azione degli alcali sopra la benzolsolfonidrazina



Ma a freddo la reazione non si compie; solamente più tardi F. Raschig, operando a temperatura più elevata, assieme con acido benzolsolfonico, ebbe sviluppo di azoto e di idrogeno (2). In modo analogo a quanto io aveva ammesso per il caso dell'acido benzolsolfoidrossamico, in cui si ha formazione di biossiammoniaca, Raschig suppone che dalla benzolsolfonidrazina si formi dapprima ossidrazina,



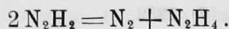
la quale, perdendo acqua, fornisce la diimmide



che successivamente si scinde in azoto ed idrogeno. A questo proposito dirò che già Thiele (3) aveva tentato di preparare la diimmide per decomposizione, in soluzione alcalina, dell'acido azodicarbonico



ma non ne ottenne che i prodotti di decomposizione che in questo caso sono azoto e idrazina:



Operando invece la decomposizione dello stesso acido in presenza di acidi minerali diluiti, io ho notato (4) che la reazione procede in modo del tutto diverso: si ottengono cioè acido azotidrico ed ammoniaca, ed ho altresì posto in rilievo che questo modo di formazione dell'acido azotidrico è perfettamente

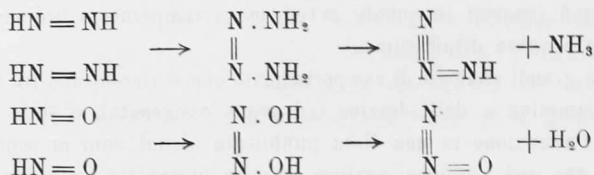
(1) Questi Rendiconti (1910), 2° sem., pag. 94.

(2) Zeit. für angew. Chemie (1910), 972.

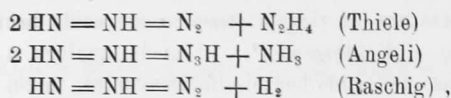
(3) Liebig's Annalen 271, 130.

(4) Questi Rendiconti (1910), 2° sem., pag. 99.

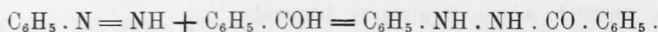
analogo alla formazione dell'acido iponitroso e del protossido di azoto dalla biossiammoniacca:



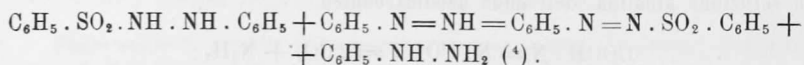
Tale interpretazione è stata subito accettata da Diels (1) il quale se ne è giovato per spiegare anche altre interessanti scissioni che presentano alcuni composti azotati da lui scoperti. Riassumendo dunque, la diimmide non fu ancora possibile di ottenerla allo stato libero, giacchè tosto si scinde in modi differenti a seconda delle condizioni di esperienza:



Come ho fatto vedere alcuni anni addietro (2), anche la benzolsolfonfenilidrazina perde, per azione degli alcali, acido benzolsolfonico; e la fenildiimmide, che in tal modo si libera, reagisce immediatamente p. es. con l'aldeide benzoica:



Se, invece di operare in presenza di aldeide benzoica, si agita il liquido alcalino con etere, essa reagisce sopra il composto solfonico primitivo ancora inalterato, per dare fenilidrazina assieme con un prodotto che si mostrò identico al benzoldiazosolfone ottenuto la prima volta da Koenigs (3):

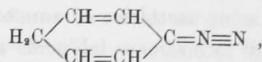


(1) Berliner Berichte, 46 (1913), 2002.

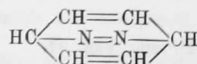
(2) Questi Rendiconti (1909), 1° sem., pag. 322.

(3) Berliner Berichte, 10 (1877), 1232.

(4) Secondo W. Vaubel (Berichte, 33, 1711), la fenildiimmide si può preparare per riduzione del diazoaminobenzolo. A mio avviso, però, le proprietà del composto che così si ottiene non stanno affatto in buon accordo con tale struttura; sarebbe più verosimile la formola

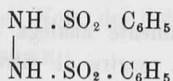


ovvero l'altra

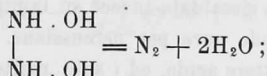


che meglio spiegherebbe per quale ragione il prodotto non presenta la reazione dei diazo-composti alifatici. Vedi anche S. Goldschmidt, B. Berichte 46, 1530.

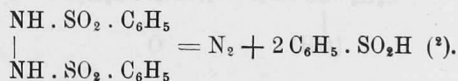
Dati questi risultati, era da aspettarsi che la reazione procedesse in modo analogo anche con i derivati dell'idrazina che contengono due residui solfonici uniti a due atomi d'idrogeno diversi; il caso più semplice è rappresentato dalla dibenzolsolfonidrazina



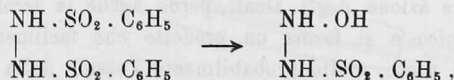
che venne preparata parecchi anni or sono da Hinsberg (1), il quale aveva anche notato che il prodotto può fornire un sale di potassio che per riscaldamento si decompone con formazione di acido benzolsolfonico e sviluppo di azoto. Evidentemente, anche questa reazione entra fra quelle che prima ho esaminate: e, con tutta probabilità, come termine intermedio si forma la biossidiidrazina, la quale, perdendo acqua, fornisce azoto:



e perciò la reazione finale si potrà esprimere nel seguente modo:



È però chiaro che la decomposizione potrà avvenire anche in modo graduale: vale a dire che in una prima fase venga eliminato un solo residuo solfonico,



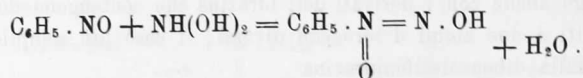
e che il prodotto intermedio così formatosi, per ulteriore azione degli alcali, perda ancora acido benzolsolfonico per dare acqua ed azoto. Per dimostrare questo, mi sono giovato dello stesso artificio che a suo tempo mi ha permesso di studiare la decomposizione dell'acido benzolsolfoidrossamico. In questo ultimo caso si forma, come ho già più volte detto, acido benzolsolfonico e biossiammoniaca, la quale può fissarsi, p. es., alle aldeidi (3) oppure anche

(1) Berliner Berichte, 27 (1894), 601.

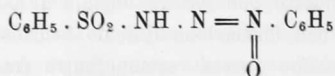
(2) Ho già iniziato alcune esperienze per vedere se la reazione è anche invertibile, cioè se azoto ed acido benzolsolfonico possono formare dibenzolsolfonidrazina.

(3) Come è noto, O. Baudisch (Berichte, 46, 115) ha spiegato ingegnosamente, per mezzo di questa stessa reazione, il processo di assimilazione dei nitrati che si compie nelle piante sotto l'influenza dei raggi luminosi.

al nitrosobenzolo, per dare la cosiddetta nitrosofenilidrossilammina:

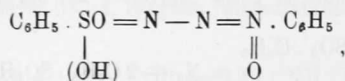


Ed una reazione perfettamente analoga avviene anche quando, nelle opportune condizioni, si faccia reagire il nitrosobenzolo sopra la dibenzol-solfonidrazina, in presenza di alcali: il termine intermedio prima accennato si somma nettamente al nitrosobenzolo e si ottiene il prodotto



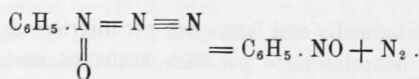
costituito da aghi incolori brillanti. Riscaldato in tubicino, si decompone improvvisamente a 102°; riscaldato invece su lamina di platino, esplose con grande violenza, ed esplose pure per percussione.

La sostanza ha carattere acido, ed i sali, molto probabilmente, derivano dalla forma tautomera:



Con i sali ferrici e di rame fornisce sali complessi che presentano una grande rassomiglianza con quelli che dà la nitrosofenilidrossilammina (cupferon).

Per ulteriore azione degli alcali perde anche la seconda molecola di acido benzolsolfonico e si forma un prodotto che facilmente si scinde in nitrosobenzolo ed azoto, molto probabilmente l'ossido della fenilazide:



Continuerò lo studio di queste reazioni.

Patologia. — *Etiologia del gozzo*. Nota del Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.