

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1918.

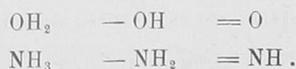
(Ogni Memoria o Nota porta a piè' di pagina la data d'arrivo)

Chimica didascalica. — *Comparazioni e ravvicinamenti.*
Acqua ed ammoniaca. Nota del Socio G. CIAMICIAN (*).

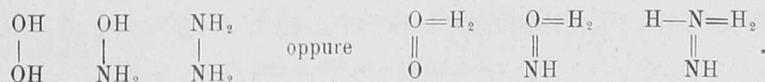
I.

A nessuno può sfuggire l'utilità delle comparazioni e dei ravvicinamenti nell'insegnamento della chimica, perchè essi servono o possono servire in certi casi a ritenere ed anche a meglio comprendere reazioni apparentemente di indole diversa o poco collegate. Credo però di non fare opera oziosa mettendo in rilievo in questa Nota alcune relazioni che passano fra i derivati dell'acido carbonico e quelli della serie cianica in base all'analogia dell'acqua con l'ammoniaca.

Come è noto l'acqua, l'ossidrilico e l'ossigeno sono comparabili in tutta la chimica rispettivamente all'ammoniaca, al gruppo amminico ed all'immino:



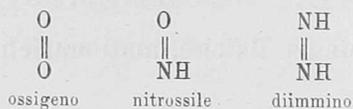
E come ha insegnato il mio amico prof. Angeli (*), a queste relazioni fanno seguito quelle esistenti fra l'acqua ossigenata, l'idrossilammina e l'idrazina nelle loro due forme tautomere:



(*) Pervenuta all'Accademia il 19 settembre 1918.

(*) Questi Rendiconti, 1910, II, pp. 29 e 94; 1915, I, pag. 1096.

Inoltre all'ossigeno molecolare corrisponde la diossiammoniaca o il nitrossile di Angeli, che non esiste se non in soluzione e si fissa sulle aldeidi, per cui si comprende che il diimmino sarà più instabile ancora



e si può scindere, come egli ha rilevato, in tre modi diversi: cioè in N_2 ed H_2 , N_2 e N_2H_4 ed in N_3H e NH_3 .

Si potrebbe per ultimo comparare l'ozono all'acido nitroso nella forma imminica,



per cui i nitriti dovrebbero poter esistere nelle due forme tautomere

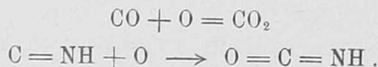


II.

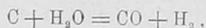
In base a queste analogie risulta evidente la relazione fra l'ossido di carbonio e l'acido cianidrico ⁽¹⁾, col carbonio bivalente,



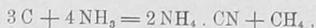
e però si comprende meglio perchè i cianuri si ossidano facilmente per dare i cianati, giacchè l'acido cianico corrisponde all'anidride carbonica:



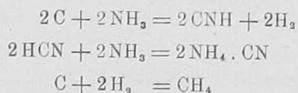
⁽¹⁾ Si potrebbe ricercare se v'è una reazione comparabile alla produzione del gaz all'acqua,



ed in proposito si potrebbe citare la scomposizione dell'ammoniaca col carbone rovente (vedi Kuhlmann, Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, vol. I, parte 3^a, pag. 725)

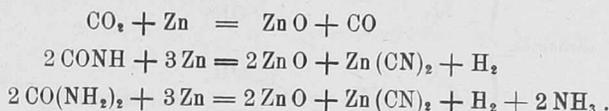


per cui si forma cianuro ammonico e metano. Scindendo la reazione nel seguente modo:

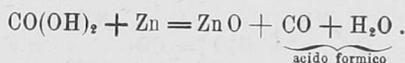


L'analogia, nella prima equazione, sarebbe raggiunta.

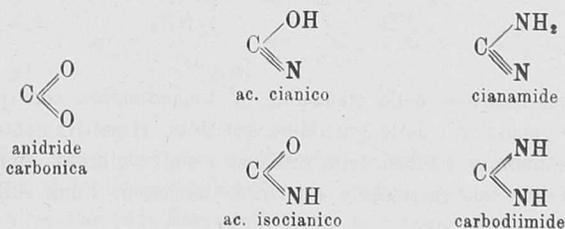
Inversamente poi l'acido cianico viene ridotto dallo zinco e così pure l'urea (1) (vedi più avanti), analogamente alla nota riduzione dell'anidride carbonica collo zinco:



In queste due reazioni invece dell'acido cianidrico si ottiene naturalmente cianuro di zinco ed idrogeno e con l'urea inoltre ammoniaca. Quest'ultima reazione sarebbe comparabile alla riduzione dell'acido carbonico collo zinco;



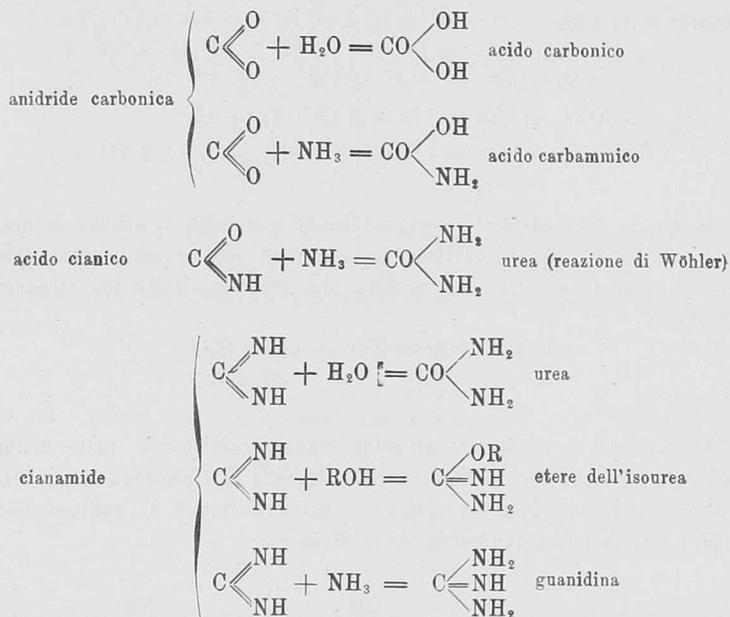
All'anidride carbonica ed all'acido cianico corrisponde quale ultimo termine la cianamide e va inoltre ricordato che la cianamide, come tale, corrisponde al vero acido cianico, mentre l'acido isocianico è l'analogo della carbodiimide, la forma tautomera della cianamide:



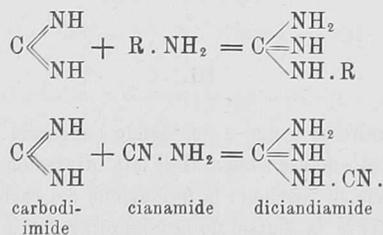
III.

Partendo da queste relazioni e ricordando l'analogia fra l'acqua e l'ammoniaca, diventa strettamente comparabile all'idratazione dell'anidride carbonica tutta una serie di reazioni: la formazione del carbammato ammonico, la reazione di Wöhler e la sintesi della guanidina dalla cianamide e l'ammoniaca ed inoltre la formazione dell'urea e dell'isourea, quest'ultima in forma di eteri composti, dalla cianamide rispettivamente con acqua e con gli alcoli:

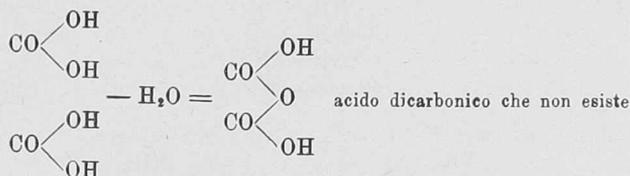
(1) Vedi Aufschläger, Monatshefte für Chemie, vol. 13, pag. 268.



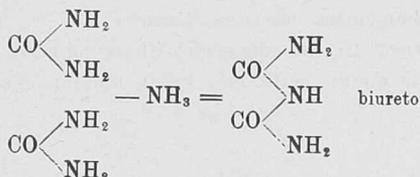
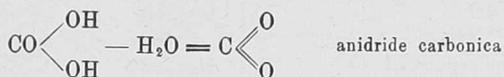
La polimerizzazione della cianamide in dicianamide corrisponde alla sintesi della guanidina e delle guanidine sostituite, rispettivamente coll'ammoniaca e le ammine (sintesi della creatina e dell'arginina),¹ immaginando che le due forme tautomere della cianamide reagiscono l'una sull'altra:



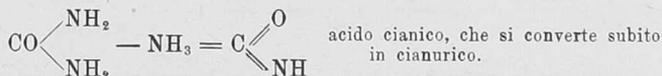
A queste reazioni, paragonabili all'idratazione dell'anidride carbonica, sono da contrapporsi le inverse e così si comprende come l'urea dia per riscaldamento il biureto, che sarebbe il derivato corrispondente all'acido dicarbonico (oppure all'acido metadisilicico), e l'acido cianico, che a sua volta si trasforma in cianurico:



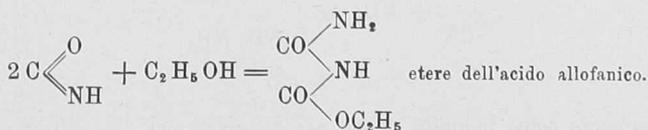
e



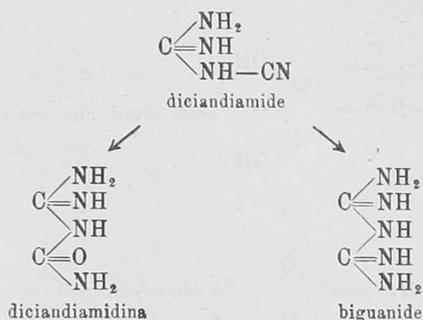
e



Il biureto è l'amide dell'acido allofanico e si comprende però facilmente che il suo etere etilico [si ottenga dall'acido cianico ed alcool etilico: si tratta di null'altro che della formazione di un etere acido partendo dall'anidride e dall'alcool:

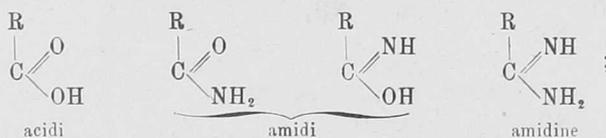


Nella serie dell'ammoniaca, i composti corrispondenti agli idrati dell'acido carbonico sono assai più stabili, tanto che se ne conoscono cinque esistenti allo stato libero: oltre all'urea, al biureto ed alla guanidina, la diciandiamidina ed il biguanide, che si ottengono dall'anzidetta diciandiamide per azione dell'acqua o dell'ammoniaca, reazioni che sono comparabili alla saponificazione dei nitrili:

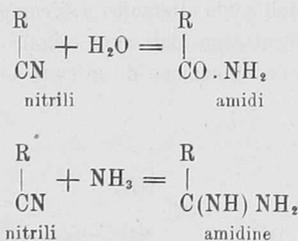


Il biguanide può ottenersi inoltre, come il biureto dell'urea, dalla guanidina per eliminazione di ammoniaca col riscaldamento.

Per ultimo si potrebbe ricordare che agli acidi carbossilici corrispondono nella serie dell'ammoniaca, le amidi, nelle loro forme tautomere e dei rispettivi eteri, e le amidine:



e però si comprende come dai nitrili, che per idratazione danno le amidi, si possano coll'ammoniaca ottenere invece le amidine (1):



e inversamente come le amidi danno per disidratazione i nitrili, la capronamidina, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{C}(\text{NH}) \text{NH}_2$, perde, per azione dell'anidride acetica, ammoniaca per trasformarsi in nitrile capronico (2).

In fine ringrazio il dott. Gustavo Tabellini per l'aiuto prestatomi nelle ricerche bibliografiche.

(1) Secondo una vecchia osservazione di Wichelhaus, Berichte, vol. 3, pag. 4.

(2) Pinner Berichte, vol. 17, I, pag. 176.