

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.

*Seduta del 15 dicembre 1918.*

F. D'OVIDIO, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla formazione dell'acido azotidrico per ossidazione dell'idrazina.* Nota del Socio A. ANGELI.

Solo recentemente, per causa dei frequenti ritardi che in questi ultimi anni si sono verificati nell'arrivo di alcuni periodici stranieri, ho potuto prendere visione di un lavoro di A. W. Browne ed O. R. Owerman, dell'Università di Ithaca N. Y. (1), e di un altro di F. Sommer (2), che entrambi si riferiscono al meccanismo di formazione dell'acido azotidrico che si compie quando sopra l'idrazina si facciano reagire alcuni ossidanti nelle opportune condizioni.

Browne ed Owerman, richiamandosi ad alcune pubblicazioni anteriori, ammettono che in un primo tempo si formi un prodotto intermedio:



i quali successivamente perdono ammoniaca con formazione di acido azotidrico. Secondo Sommer invece la formazione di questo acido sarebbe dovuta al fatto che una parte dell'idrazina viene ossidata ad acido nitroso il quale,

(1) Journal Amer. Chem. Soc., 38, 285 (1916).

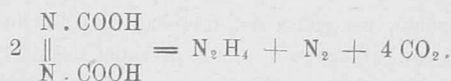
(2) Zeit. für anorg. Chemie, 96, 75 (1916).

a sua volta reagirebbe con l'idrazina ancora presente, secondo la reazione che io ho descritto per la prima volta 25 anni or sono (1):

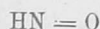


Sommer asserisce anzi che « la comparsa di acido azotidrico nei processi di ossidazione dell'idrazina secondo il metodo di Browne e Shetterly rappresenta la miglior prova per dimostrare che durante il processo, come termine intermedio, si è formato acido nitroso ». Egli fonda questa sua interpretazione sul fatto che il gruppo amminico, in condizioni opportune, può venir ossidato ad acido nitroso, e che precisamente un tale processo di ossidazione dell'ammoniaca si verifica appunto coi reattivi che Browne e Shetterly impiegano per ottenere buoni rendimenti di acido azotidrico; la contemporanea formazione di ammoniaca, notata dai chimici americani, sarebbe dovuta, secondo Sommer, ad una ossidazione asimmetrica dell'idrazina stessa.

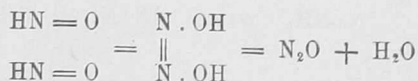
Io conoscevo bene i lavori eseguiti da Browne e dai suoi allievi, ma non mi sono mai occupato dell'ossidazione dell'idrazina; guidato però da alcune considerazioni teoretiche e da fatti sperimentali da me stabiliti per il caso dell'idrossilammina, per analogia ho preso in esame (2) anche il comportamento dei sali dell'acido azodicarbonico, scoperto molti anni or sono dal compianto J. Thiele (3). Come ha trovato Thiele stesso, questo acido è instabilissimo e quando si cerca di metterlo in libertà subito si decompone nel senso rappresentato dall'eguaglianza:



Siccome io ho dimostrato che la formazione dell'acido iponitroso e della sua anidride, il protossido di azoto, sono precedute dalla formazione del termine:



che è instabile e tosto si polimerizza:



era da aspettarsi che anche l'acido azodicarbonico di Thiele, nelle opportune

(1) Gazzetta Chimica, 23, II, 292 (1893).

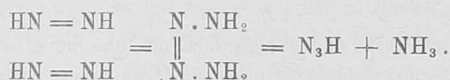
(2) Questi Rendiconti, 19 (1910), 2° sem., 94.

(3) Liebig's Annalen, 271, 130.

condizioni, dovesse subire una serie di trasformazioni perfettamente analoghe; vale a dire che il termine intermedio:



doveva essere in grado di fornire acido azotidrico ed ammoniacca:

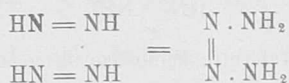


E l'esperienza mi ha subito dimostrato che il sale di Thiele, per azione dell'acido solforico diluito, fornisce immediatamente acido azotidrico ed ammoniacca. Ognuno vede che si tratta di un processo del tutto diverso, tanto da quello descritto da Browne ed allievi, che hanno sottoposta ad ossidazione l'idrazina, quanto anche da quello di Sommer, che invoca la formazione intermedia di acido nitroso: *io invece non mi sono mai occupato dell'ossidazione dell'idrazina e d'altra parte, non impiegando ossidanti, non posso nemmeno prendere in considerazione la formazione di acido nitroso*. Per questa ragione trovo alquanto strano quanto asseriscono Browne e Owerman a proposito della mia Nota. Essi dicono infatti: « questa Nota fu pubblicata un anno dopo della comparsa della nostra IV Memoria in cui si fa una dettagliata discussione teorica. Siccome nessuna citazione della teoria di Browne e Shetterly è fatta da Angeli, si deve ammettere che egli sia giunto indipendentemente da noi a questa conclusione ». Essi aggiungono inoltre che « la teoria di Angeli è identica a quella di Browne e Shetterly, secondo la quale l'ossidazione dell'idrazina con formazione di acido azotidrico ed ammoniacca, si spiega ammettendo che si formi un prodotto intermedio di condensazione. Una differenza fra le due teorie risiede nel fatto che Angeli ammette come termine intermedio il tetrazone, mentre gli A. ammettono il buzilene ovvero l'amminotriimmide ».

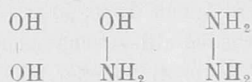
Ripeto: nell'esecuzione delle mie esperienze io sono stato guidato da considerazioni teoretiche che si riferiscono alle analogie di comportamento che presentano idrazina, idrossilammina ed acqua ossigenata e l'esperienza non ha fatto che confermare nel modo più completo tutto quanto io aveva preveduto; Browne ed i suoi allievi, invece, non hanno fatto altro che cercare di dare una spiegazione ad una reazione da essi trovata per caso, vale a dire la formazione dell'acido azotidrico per ossidazione dell'idrazina; le mie esperienze differiscono completamente da quelle dei chimici americani e l'analogia che essi riscontrano fra le mie e le loro considerazioni risiede esclusivamente nel fatto che per spiegare la formazione dell'acido azotidrico, che contiene tre atomi di azoto, dall'idrazina, che ne contiene due, essi devono necessariamente ammettere la formazione di un composto poliazotato intermedio, al quale non sanno ancora quale forma assegnare.



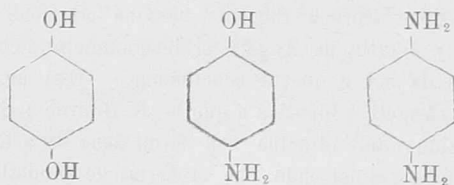
Che invece come termine intermedio si formi con tutta probabilità il tetrazone, conformemente a quanto io ho ammesso a suo tempo:



trova una conferma nelle nuove considerazioni che ho esposte in una Nota che lo scorso anno ho presentato a questa Accademia <sup>(1)</sup>. In tale occasione, alle analogie di comportamento da me per la prima volta poste in rilievo, che presentano acqua ossigenata, idrossilammina ed idrazina:

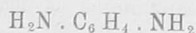


io ho aggiunte le analogie di comportamento che fra di loro presenta un'altra classe di sostanze, che a prima vista non sembravano avere nessuna relazione con le precedenti: i biossibenzoli, gli amminofenoli e le diammine aromatiche in cui i gruppi sostituenti sono situati in posizione para ovvero orto:



Come ho posto in rilievo, anche in queste sostanze i gruppi sostituenti, sebbene sieno separati dall'anello aromatico, si comportano come se fossero congiunti direttamente fra di loro.

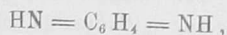
Per il caso particolare che ci riguarda consideriamo l'*o*-fenilendiammina:



e confrontiamo il suo comportamento con quello dell'idrazina:

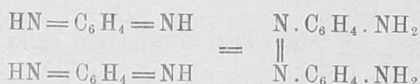


È noto che, come fanno tutte le diammine aromatiche orto e para, anche la prima per azione degli ossidanti fornisce la diimina:



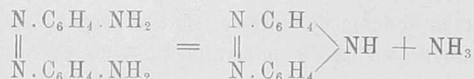
<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, 26 (1917), 1° sem., pag. 480.

la quale, come hanno dimostrato le esperienze di Willstätter, ha una grande tendenza a polimerizzarsi per dare l'*o*-azoanilina (1):

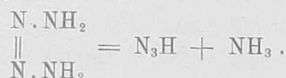


Ognuno vede che quest'ultima corrisponde al tetrazone da me ammesso per il caso dell'idrazina e non già al buzilene ovvero alla ammidotriimmide di Browne. Non solo, ma l'analogia si può spingere più avanti ancora, e così essa diventa completa per tutta la serie di trasformazioni e comprende ogni particolare.

È noto infatti che anche l'*o*-azoanilina può perdere una molecola di ammoniacca:

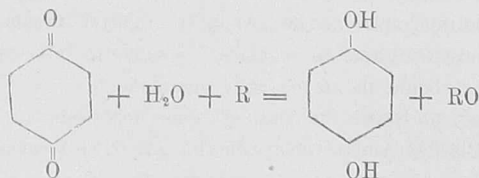


e la reazione, come ognuno vede, corrisponde perfettamente a quella che conduce all'acido azotidrico:

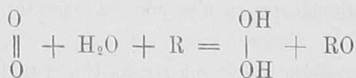


Queste considerazioni permettono di chiarire anche la scissione della diimmide osservata da Thiele; come si è già accennato, questo eminente chimico ha trovato che l'acido azodicarbonico si scompone con formazione di idrazina e sviluppo di azoto ed anidride carbonica: evidentemente si tratta di un processo correlativo di ossidazione e riduzione, ed io ho trovato infatti che tanto l'acido azodicarbonico come anche le chinondiimmidi possono agire anche da ossidanti.

Anche la formazione dell'idrochinone, durante i processi di ossidazione determinati dal chinone:



corrisponde perfettamente a quella dell'acqua ossigenata:



che si forma spesso durante le ossidazioni che si compiono in presenza di ossigeno.

(1) Berliner Berichte, 38 (1905), 2350.