
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, GIANANGELO BARGIGIA

Reazioni dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico, cianammide dall'acido cianidrico. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.5, p. 587–588.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_5_587_0>

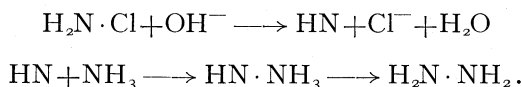
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Reazioni dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico, cianammide dall'acido cianidrico* (*). Nota I di LIVIO CAMBI e GIANANGELO BARGIGIA, presentata dal Socio L. CAMBI (**).

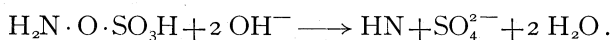
1. F. Raschig ha ammesso l'intervento della monoimmide NH, quale radicale intermedio della sua classica sintesi dell'idrazina:



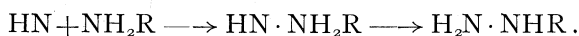
L'ipotesi venne ampiamente discussa nelle ricerche sulla cinetica del processo Raschig ⁽¹⁾.

Lo stesso radicale, e in generale gli analoghi RN, vennero da noi considerati nelle indagini sulla ossidazione dell'idrazina e delle idrazine alchil-monosostituite ⁽²⁾.

È noto che l'acido iso-idrossilammin-monosolfonico di Sommer, può scindersi, in mezzo alcalino, secondo lo schema ⁽³⁾:

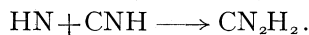


Nella scissione, in presenza di ammine mono- o disostituite, si generano le corrispondenti idrazine ⁽⁴⁾



La formazione del radicale NH è stata confermata dalle associazioni con le trifenilfosfine e i solfuri alchilici ⁽⁵⁾.

2. In collegamento con le nostre ricerche su citate, abbiamo ripreso lo studio del comportamento chimico dell'acido iso-idrossilammin-monosolfonico, e in relazione anche con altre nostre indagini sull'acido cianidrico, abbiamo riconosciuto il processo schematico:



Ottenemmo cioè la cianammide.

(*) Ricerca eseguita presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano con sovvenzione del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 maggio 1964.

(1) Rimandiamo alla relazione di L. CAMBI, apparsa in « La Chimica e l'Industria » Milano, 46, 277 (1964).

(2) L. CAMBI e E. DUBINI PAGLIA, questi « Rendiconti » XXXV, 425 (1963).

(3) F. SOMMER, O. F. SCHULZE e M. NASSAU, « Z. anorg. all. Chemie », 147, 142 (1925).

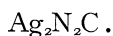
(4) R. GÖSL e A. MEUSEN, « Berichte », 92, 252 (1959).

(5) R. APPEL, W. BUCHNER e E. GUTH, « Ann. », 618, 63 (1958).

In effetto facemmo reagire l'acido di Sommer in soluzione acquosa di KCN e NaCN, previa aggiunta di alcali.

Il processo si attua con rendimento sul netto stechiometrico, dell'80 % circa.

La cianammide venne separata e dosata in forma del noto sale di argento giallo vivo



La riconoscemmo anche per i polimeri che genera.

3. Abbiamo esteso le esperienze anche alle carbilammine, ma le reazioni con alcuni isonitrili arilici, sono risultate alquanto complesse, e sono oggetto di ulteriori verifiche.

4. ESPERIENZE. - L'acido iso-idrossilammin-monosolfonico venne preparato e purificato col metodo descritto da Sommer e Collab. ⁽⁶⁾. Al dosaggio iodometrico l'acido da noi impiegato risultava al 96 %.

Alla soluzione acquosa di KCN o NaCN 0,5 *m*, contenente idrato potassico o sodico nel rapporto 1 mol cianuro/3 mol alcali, venne aggiunta molto lentamente la soluzione pura acquosa dell'acido, circa 1,5 *m*, nel rapporto 1 mol acido/1 mol cianuro, sotto vivace agitazione. La reazione è notevolmente esotermica; in genere operammo a circa 25°, ma alle temperature di 0° fino a 60° ottenemmo in pratica risultati analoghi.

Dopo un'ora il pH della soluzione venne portato a 6, con acido nitrico all'1 %, di poi, per aggiunta di nitrato d'argento al 5 %, abbiamo precipitato il sale $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{C}$ giallo vivo. Dopo filtrazione e lavaggio con acqua, il sale venne purificato disciogliendolo lentamente a freddo in acido nitrico al 0,5 %, impiegando un volume di acido fino al limite della solubilità, riprecipitando il sale stesso per neutralizzazione con ammoniaca al 0,25 %.

Il sale ottenuto venne infine essicato nel vuoto su P_2O_5 per 24 ore. All'analisi è risultato:

trov. %	Ag 84,35	N 11,13;
per $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{C}$ calc. %	84,30	10,95.

La resa in sale grezzo, saliva all'80 % circa.

(6) Loc. cit., p. 103.