
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO
BARGIGIA

Reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico: idrazina da idrossilammina. Nota II

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.6, p. 747–751.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_6_747_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.

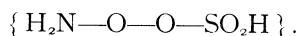
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

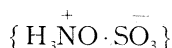
Chimica. — *Reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico: idrazina da idrossilammina* ^(*). Nota II di LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA e GIANANGELO BARGIGIA, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

1. La presente comunicazione riguarda ancora il comportamento chimico dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, particolarmente verso composti azotati. Fa seguito alle nostre Note precedenti ⁽¹⁾.

F. Raschig, fra i prodotti di idrolisi acida dell'acido isoidrossilammin-disolfonico individuava, in soluzione, il derivato iso-monosolfonico, cui attribuiva la formula interpretata come ammidi dell'acido monopersolfonico ⁽²⁾, oggi superata:



Come noto, si proposero molteplici strutture dell'acido isomonosolfonico stesso. U. Wannagat e R. Pfeifferschneider ⁽³⁾ riconoscevano, per l'acido cristallino, dallo spettro IR, la formula « betainica »:



da noi stessi confermata con ricerche spettrografiche che comunicheremo in seguito.

Con tale verifica non si esaurisce la questione della struttura dell'isoacido, che può assumere in soluzione acquosa forme diverse, soprattutto in mezzo alcalino dove si manifesta la nota netta scissione a NH.

D'altra parte si presentano differenziazioni notevoli fra la reattività dell'azoto idrossilamminico, con ossidrilie che diremo libero, da quello con ossigeno vincolato come etere o acido solfonico. Con alcuni ossidanti, ad esempio col reagente di Fehling, abbiamo:

1) $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NHOH}$	3) $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONH}_2$
2) $\text{CH}_3\cdot\text{NHOH}$	4) $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$
	5) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OCH}_3$
1); 2) riducono il Fehling	3); 4); 5) non riducono il Fehling ⁽⁴⁾

(*) 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.

(**) Alla seduta del 10 giugno 1964.

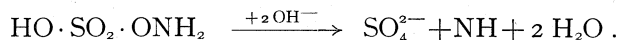
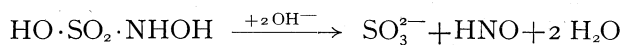
(1) L. CAMBI e E. DUBINI PAGLIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXV, 425 (1963); L. CAMBI e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXVI, 587 (1964).

(2) SCHWEFEL- und STICKSTOFFSTUDIEN, Verlag Chemie, 1924, s. 132.

(3) « Zeit. Anorgan. Chemie », 297, 153 (1958).

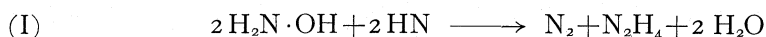
(4) Anche gli acidi 3), 4), 5) non sfuggono all'azione di ossidi metallici ossidanti; ad esempio di Ag_2O , ma il reagente di Fehling e altri analoghi li differenziano.

Sussiste anche la divergenza nelle scissioni alcaline: l'acido 1) genera come ben noto il nitrossile riducendosi il solfo da solforico a solforoso; l'acido 3) genera la monoimmide e solfato:



Cioè, anche i rapporti di ossidabilità reciproca fra l'azoto e il solfo risultano opposti rispetto al solfo-solforico nelle scissioni alcaline.

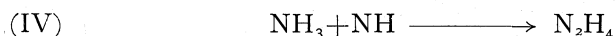
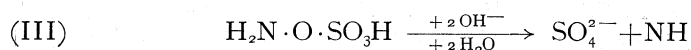
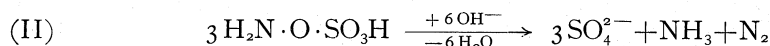
L'antitesi relativa fra i due tipi di azoto, sempre idrossilamminico, appare in definitiva anche dal processo da noi individuato, oggetto della presente comunicazione. Riconosciamo che nel fondamento si attua la reazione schematica:



Cioè, al limite stechiometrico tutto l'azoto dell'isoacido passerebbe ad idrazina. Noi in realtà ottenemmo rendimenti dell'80-85 % rispetto all'azoto stesso ⁽⁵⁾.

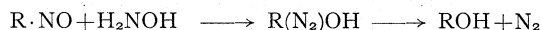
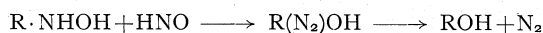
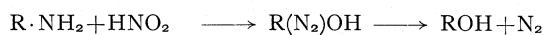
2. Dobbiamo precisare. F. Sommer e coll. avevano notato la formazione di idrazina, oltre all'azoto e ammoniaca concomitanti, nella scissione con alcali concentrato dell'acido isomonosolfonico ⁽⁶⁾: l'idrazina appariva in percentuali esigue e veniva attribuita alla reazione tipo Raschig fra ammoniaca ed NH , nella reazione complessa. Ne deducevano la sintesi dell'idrazina, che attuavano con rese dell'ordine del 50 %, rispetto all'azoto dell'isoacido, operando con forte eccesso di ammoniaca fino a 10 mol per 1 mol di acido.

Se consideriamo l'intervento della sola ammoniaca generata dall'isoacido, al limite stechiometrico, avremmo 1 mol di N_2H_4 per 4 mol di isoacido; cioè una trasformazione del 50 % rispetto all'azoto dell'acido stesso; infatti:

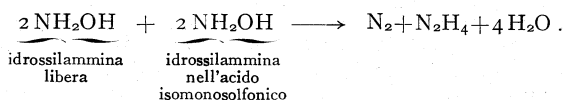


In realtà, i rendimenti di Sommer, come indicammo, risultano molto inferiori.

(5) Il processo presenta analogie, se pure late, con le reazioni classiche;



Il processo da noi ammesso, in schema teorico, può riassumersi:



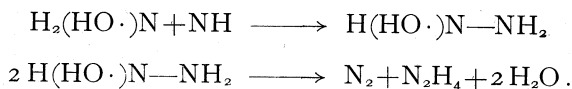
(6) F. SOMMER, O. F. SCHULZ e U. NASSAU, « Zeit. anorgan. Chemie », 147, 142 (1925).

3. Noi abbiamo fatto reagire l'idrossilammina sull'isoacido, in rapporti equimolecolari, ed abbiamo ottenuto i rendimenti in azoto idrazinico, sopra indicati. Il processo è limitato dalla reazione parassita (II) che sempre interviene: abbiamo avvertito in ogni caso la presenza di NH_3 nei prodotti finali.

I rendimenti predetti attestano che nella reazione da noi attuata, l'azoto idrazinico proviene per quasi la metà da quello dell'idrossilammina, attuandosi un processo nettamente distinto da quello di Sommer e Collab.

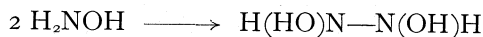
4. L'interpretazione del processo è provvisoria. Per questo, come per altre reazioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico con composti azotati, appare opportuna una ulteriore ricognizione.

Pertanto consideriamo l'ipotesi più semplice dell'addizione della NH alla idrossilammina, analoga a quella dell'ammoniaca (IV):



Tale meccanismo corrisponde alla formazione diretta dell'idrazina per scissione con liberazione di azoto.

A proposito delle nostre ipotesi, ricordiamo che Raschig ha ammesso la formazione della diossidrazina, ad esempio nelle ossidazioni dell'idrossilammina ⁽⁷⁾:



La monoidrossidrazina, dalle esperienze dello stesso A., potrebbe risultare di relativa maggiore stabilità. Egli ha ammesso la formazione del diossiderivato anche nelle ossidazioni della idrazina.

Infine, diremo che non consideriamo gli schemi di A. Angeli, della formazione dell'idrazina dalla diimmide e dal tetrazano intermedio, poiché finora non abbiamo riscontrato la formazione dell'acido azotidrico nelle molteplici esperienze da noi compiute.

5. ESPERIENZE. PREPARAZIONI. - Abbiamo usato solfato o cloridrato di idrossilammina puri, che ci portarono agli stessi risultati. L'acido isoidrossilammin-monosolfonico venne preparato e purificato con i metodi noti: aveva il titolo iodometrico del 98%.

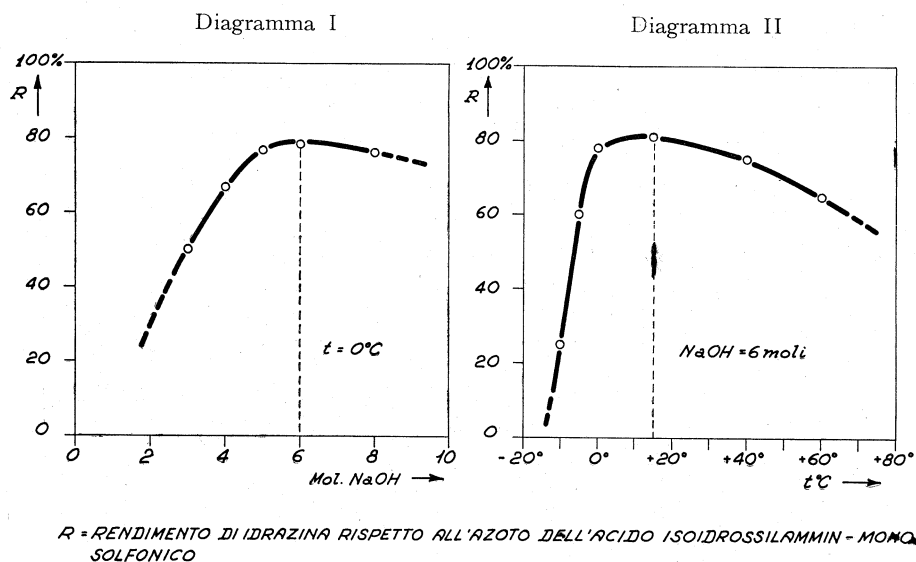
La reazione si attua con rapporti diversi fra idrossilammina e isoacido: per la più esatta definizione quantitativa del processo riportiamo le esperienze con rapporti equimolecolari dei due reagenti. Impieghammo g 3 di isoacido per ogni singola preparazione.

Alla soluzione acquosa 0,5 m di solfato di idrazina alcalinizzata con soda 2 n, e mantenuta a 5° circa con forte agitazione, abbiamo aggiunto la

(7) Loc. cit., pp. 164 sgg.

soluzione mol dell'isoacido in 1 h. La reazione si attua con vivace sviluppo di azoto; è fortemente esotermica. Infine si neutralizzava con ac. solforico diluito.

La soluzione, evaporata, lascia un residuo salino costituito da solfato sodico e da solfato di idrazina, che si separano per cristallizzazione frazionata. Date le quantità relativamente limitate dei reagenti, da noi impiegate, abbiamo preferito dosare l'idrazina nella stessa soluzione primaria mediante benzaldeide, ottenendo la benzalazina con le modalità note. La benzalazina, purificata ed essiccata nel vuoto, veniva pesata e il rendimento si deduceva dalla pesata stessa ⁽⁸⁾.



Il diagramma I riporta i rendimenti in idrazina rispetto all'azoto dell'isoacido, ottenuti nelle condizioni di cui sopra, variando i rapporti fra alcali e reagenti. Oltre al rapporto 1 mol isoacido per 6 mol NaOH, il rendimento tende ad abbassarsi

Il diagramma II riguarda le esperienze condotte con i rapporti 1 idrossilamina: 1 isoacido: 6 NaOH alle diverse temperature: l'ottimo è compreso fra 10° e 20°C .

(8) La azina fondeva a 92° ; all'analisi è risultato:

trov. %:	C 80,35;	N 13,60;	H 5,08
per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}$ calc.:	80,70;	13,45;	5,80.

Come ovvio, i rendimenti desunti dalla benzalazina sono in debole difetto, ma costituiscono una determinazione indiscutibile.

7. ANALISI GASOMETRICHE. - Abbiamo seguito la reazione operando sempre con i rapporti 1 mol idrossilammina/1 mol isoacido/6 mol di NaOH. In un palloncino da 150 cm³, munito di rubinetti adduttori, con tubo di sviluppo collegato ad un azotometro a KOH, operando prima il vuoto, presente la soluzione di soda, introducemmo a freddo la soluzione di idrossilammina quindi quella dell'isoacido. A reazione ultimata, raccogliemmo con debole riscaldamento e in corrente di CO₂ l'azoto sviluppatosi; in seguito introducemmo HgO in sospensione di soda e liberammo l'azoto idrazinico residuo, operando sempre in corrente di anidride carbonica.

Se il processo si attuasse con il rendimento teorico, i due volumi di azoto, quello primario e il secondario, dall'ossidazione finale dell'idrazina con HgO, dovrebbero coincidere (reazione (I)); in realtà quello primario è più elevato per la reazione parassita (II), per la quale una frazione di idrossilammina sfugge al processo. L'azoto secondario, praticamente proveniente dall'idrazina, corrisponde a rendimenti di questa dell'ordine del 75 ÷ 80 %, a seconda delle condizioni alle quali attuammo le misure in parola.

La tabella seguente reca i risultati estremi delle numerose determinazioni eseguite.

Reazione: 100 mol H₂NOH + 100 mol H₂N · O · SO₃H .

Totali : 100 mol N₂.

I Gas primario mol N ₂	II Gas dalla soluzione idrazinica mol (N ₂ + N ₂ O) (ossidazione con HgO)	III mol N ₂ O contenute in II	IV mol N ₂ totali (I + II)
54,1	43,1	4,1	97,2
52,0	47,3	6,7	99,3

Il N₂O, presente nel gas dell'ossidazione finale con HgO in alcali, è dovuto all'idrossilammina residua. Da nostre esperienze di confronto nelle stesse condizioni, l'idrossilammina si ossida per l'80 % circa a N₂O, per il 20 % a N₂. La differenza a 100 dei valori della colonna IV è da attribuirsi alla formazione parassita di ammoniaca, che si avverte in ogni caso. La addizione della ammoniaca all'NH è assai più lenta della reazione con l'idrossilammina.