
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO BARGIGIA

Autoscissioni, ossidazioni, riduzioni dei derivati isoidrossilamminici e idrossammici. Nota IV

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.4, p. 505–510.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_4_505_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/>

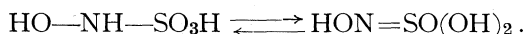
Chimica inorganica. — *Autoscissioni, ossidazioni, riduzioni dei derivati isoidrossilamminici e idrossammici* ^(*). Nota IV di ERNESTINA DUBINI PAGLIA e GIANANGELO BARGIGIA, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

Ringraziamo anzitutto il prof. L. Cambi che ci ha indirizzati nella presente ricerca, che costituisce la Nota IV nella serie delle comunicazioni sull'argomento del nostro Laboratorio ⁽¹⁾.

Riportiamo le esperienze compiute per l'ulteriore conoscenza della reattività dei due tipi di composti *isoidrossilamminici* come:



e *idrossammici* come:



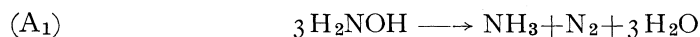
Esponiamo partitamente i processi indagati.

1. AUTOSCISSIONI INDOTTE DA CATALIZZATORI METALLICI. — Abbiamo dapprima sperimentato in mezzo acquoso, a pH variabile, l'azione di catalizzatori metallici, finora non considerata. La Tabella I seguente riporta i risultati quantitativi dei saggi tipici. Operammo soprattutto con l'acido isoidrossilammin-monosolfonico di Sommer.

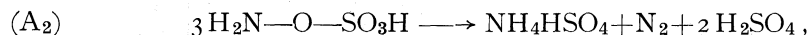
Abbiamo impiegato gli stessi dispositivi sperimentali indicati nelle Note precedenti. Le analisi dei gas vennero compiute per via gas-cromatografica mediante Fractovap Carlo Erba Mod. C.

Quali catalizzatori usammo Pt e Pd dispersi su Al_2O_3 al 5% fornitici dalla Soc. Engelhard.

Come si deduce dalla Tabella I si attuano in generale le reazioni di auto-decomposizione analoghe a quelle ben note per l'idrossilammina:



cioè:

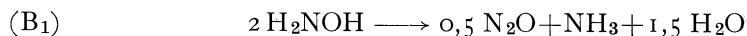


(*) Ricerca eseguita presso il Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano con sovvenzioni del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1965.

(1) L. CAMBI e G. BARGIGIA, « Rend. Accad. Naz. Lincei », XXXIV, 587 (1964); L. CAMBI, E. DUBINI PAGLIA e G. BARGIGIA, idem, XXXVI, 747 (1964); E. DUBINI PAGLIA, G. RICCA e G. BARGIGIA, « Chimica e Industria », 47, maggio (1965).

ma contemporaneamente interviene la scissione a N_2O pure osservata con l'idrossilammina libera:



cioè:

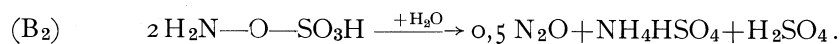
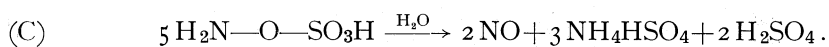


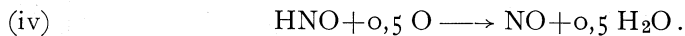
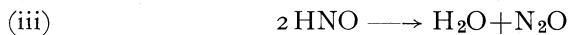
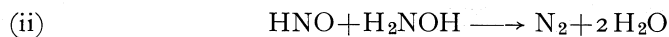
TABELLA I.

H ₂ N—O—SO ₃ H: per 1 mole							
Agente	Moli gas svolto			NH ₃ calc.	NH ₂ OH calc.	N trovato acque madri	N totale trovato
	N ₂	N ₂ O	NO				
Pd(Al ₂ O ₃) in acqua	0,18	0,045	—	0,270	0,314	0,584	1,03
Pt(Al ₂ O ₃) in acqua	0,05	0,21	0,020	0,50	0,01	0,510	1,05
Pt(Al ₂ O ₃) CH ₃ COOK	0,13	0,126	0,022	0,415	0,049	0,464	1,00
Pt(Al ₂ O ₃) in KOH 5% ..	0,26	0,053	—	0,366			

Riscontrammo anche la formazione di NO:



I processi di cui sopra, nel fondamento sono collegati fra loro; in mezzo alcalino la idrossilammina si disproporziona ⁽²⁾:

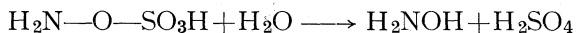


La reazione (iv), dovuta all'ossidazione operata dall'acido isoidrossilamminico, corrisponde ai processi di ossidazione del nitrossile (HNO) verificati da L. Cambi ⁽³⁾.

(2) R. NAST e I. FOPPEL, «Zeit. allg. anorg. Chem.», 263, 310 (1950).

(3) «Gazz. Chim. It.», 59, 766 (1929).

Dobbiamo richiamare, in riferimento alla Tabella I, che i due metalli Pd e Pt presentano diverso potere catalitico. Il primo in generale agisce più lentamente e riscontrammo sempre la presenza di H_2NOH residua nelle soluzioni finali: la lentezza dell'autodecomposizione consente l'idrolisi:



in grado relativamente notevole e sull' H_2NOH l'azione del Pd è sensibilmente lenta; il Pt agisce con velocità superiore.

2. OSSIDAZIONI DELL'ACIDO ISOIDROSSILAMMIN-MONOSOLFONICO E DELLA IDROSSILAMMINA. — La ricognizione è valsa per il confronto con le ossidazioni della idrossilammina, che abbiamo eseguito con le stesse modalità rispetto a quelle dell'isoacido. Le ossidazioni che presentiamo vennero effettuate sempre con i nostri metodi quantitativi, impiegando quali ossidanti Ag_2O , PbO_2 , NH_4VO_3 , Fe^{3+} , nelle condizioni che indichiamo con i risultati nella Tabella II.

TABELLA II.

$\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$: per 1 mole							
n°	Agente	Moli gas svolto		Moli NH_3	Equivalenti ossidimetrici		N totale trovato
		N_2	N_2O		consumati	calcolati	
1)	Ag_2O	0,360	0,120		1,18	1,20	0,96
2)	PbO_2	0,049	0,441		1,80	1,86	0,98
3)	NH_4VO_3	—	0,500		2,02	2,00	1,00
4)	Fe^{3+}	0,017	0,33	0,36	0,65	0,63	1,05

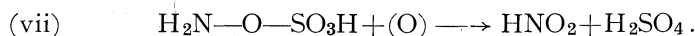
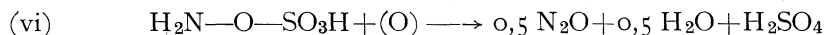
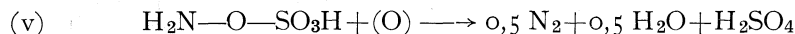
1) In soluzione alcalina con i rapporti: 3 $\text{Ag}^+ / 6 \text{ KOH} / 1 \text{ NH}_3\text{SO}_4$.

2) In acqua con i rapporti: 4 $\text{Pb}^{4+} / 1 \text{ NH}_3\text{SO}_4$.

3) In H_2SO_4 0,2 m.

4) In acqua; in soluzione di KHCO_3 .

Si attuano i processi:



Cioè intervengono le reazioni (v) e (vi) presentate anche dalla idrossilammina. La formazione di nitrito venne osservata da L. Cambi nelle ossi-

dazioni e scissioni degli iponitriti ⁽⁴⁾. In alcune esperienze notammo anche la formazione di piccole percentuali di NO.

La Tabella III reca i dati relativi alla idrossilammina, reperiti per confronto: come abbiamo già detto risulta il parallelismo fra le due serie.

L'idrossilammina appare riducente più energico dell'isoacido che non riduce HgO e CuO del Fehling ⁽⁵⁾.

TABELLA III.

(NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄ : per 0,5 moli					
Agente (*)	Moli gas svolto		Equivalenti ossidimetrici		N atomi trovato
	N ₂	N ₂ O	consumati	calcolati	
Ag ₂ O	0,18	0,30	1,66	1,56	0,96
HgO	0,15	0,34	1,80	1,66	0,98
Fehling	0,05	0,44	1,86	1,86	0,98
NH ₄ VO ₃	0,26	0,24	1,45	1,48	1,00
Fe ³⁺	0,04	0,46	1,96	1,92	1,00

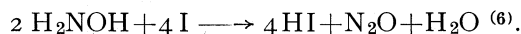
(*) Le singole misure vennero eseguite nelle stesse condizioni di quelle indicate nella Tabella II.

3. RIDUZIONI DELL'ACIDO ISOIDROSSILAMMIN-MONOSOLFONICO. – Abbiamo sperimentato l'azione di V³⁺ e Sn²⁺ in ambiente acido e Fe²⁺ in mezzo alcalino: le riduzioni recano praticamente ad ammoniaca, come si verifica con l'idrossilammina.

Rimane tipica la riduzione recata dall'HI (Sommer), ben nota e quantitativa:



Questa reazione è caratteristica degli acidi isoidrossilamminici, e li differenzia nettamente dall'idrossilammina e dai derivati idrossammici che inversamente riducono lo iodio:



(4) Loc. cit.

(5) Precisiamo: con HgO e CuO sospesi in alcali, l'acido isoidrossilamminico si scinde in N₂ e NH₃, senza ridurre gli ossidi; il Fehling resiste anche alla ebollizione e non si sviluppa N₂.

(6) W. MESSERING, « Ber. », 10, 1940 (1877); A. ORLÄNDER, « Zeit. Phys. Chem. », 199, 1 (1927).

Il processo è determinato dai prodotti di scissione dell'acido isoidrossilammin-monolfonico, diversi dalla idrossilammina.

4. LE OSSIDAZIONI DEGLI ACIDI IDROSSAMMICI. — Per ulteriori ricognizioni abbiamo eseguito le ossidazioni degli acidi idrossammici, limitandoci per ora ai termini formoidrossammico, acetoidrossammico e benzoidrossammico. I risultati ottenuti, agendo nelle condizioni indicate, sono riportati nella Tabella IV.

TABELLA IV.

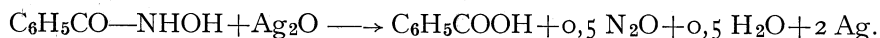
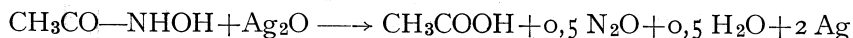
Acidi idrossammici: per 1 mole								
N Acido	Agente	Moli gas svolto		NO ₂ ⁻	RCOOH	Equivalenti ossidimetrici		N totale trovato
		N ₂	N ₂ O			trovati	calcolati	
1) HCONHOH	Ag ₂ O	—	0,50	—	1,02	1,95	2,00	1,00
2)	V ₂ O ₅	—	0,50	—		2,08	2,00	1,00
3) CH ₃ CONHOH ..	Ag ₂ O	0,028	0,462	0,04			2,07	1,02
4)	V ₂ O ₅	—	0,495	—		1,95	1,98	0,99
5) C ₆ H ₅ CONHOH	Ag ₂ O	0,010	0,472	0,06	0,988	2,17	2,15	1,02
6)	V ₂ O ₅	—	0,495	—		2,08	1,98	0,99

Le ossidazioni 1), 3), 5) vennero compiute in ambiente alcalino con Ag₂O di fresco preparato e con i rapporti: 2,2 Ag⁺/1,5 KOH/1 acido; le ossidazioni 2), 4), 6) sono state effettuate in H₂SO₄ 0,15 m.

Nel saggio n. 2) è stata riscontrata la presenza di CO per evidente azione ossidante sull'acido formico.

Nei saggi n. 5) e 6) non escludiamo la formazione affatto secondaria di NO₃⁻.

Abbiamo osservato che Ag₂O e V₂O₅ ossidano in prevalenza tali derivati a N₂O, cioè:



L'HgO induce, sempre nelle medesime condizioni, parziale ossidazione a NO₂⁻, concomitante a quella a N₂O.

Il processo è generale, si verifica anche per l'acido C₆H₅SO₂—NHOH (Piloty), che con V₂O₅ ad esempio si ossida prevalentemente a N₂O.

CONCLUSIONI.

1° *Le autodecomposizioni* con catalizzatori metallici, le ossidazioni e le riduzioni dell'acido isoidrossilammin-monosolfonico, in mezzo acquoso e alcalino, attestano la stretta analogia con quelle note dell'idrossilammina.

2° *Le ossidazioni* degli acidi idrossammici (Ag_2O) attestano la reazione generale che reca quantitativamente a N_2O e all'acido originario (carbossilico, solfonico) libero.

3° *Le ossidazioni* degli acidi alogenidrici (HI e HBr) ad alogeno, operata dagli acidi isoidrossilamminsolfonici, sono tipiche e distintive di questi derivati.