

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

curve vengono sostituite da un'unica curva chiusa; cosicchè la C_ρ , nella (ρ_1, ρ_2) , risulta formata da $m - h_1$ curve chiuse. Analogamente si vede che nella corona circolare (ρ_2, ρ_3) la C_ρ è costituita da $m - (h_1 + h_2)$ curve chiuse, essendo $h_2 \leq s_2$, e così via; in fine per $\rho > \rho_q$, la C_ρ risulta di $m - (h_1 + h_2 + \dots + h_q)$ curve chiuse, essendo $h_3 \leq s_3, \dots, h_q \leq s_q$. Ma noi sappiamo che per $\rho > \rho_q$ la C_ρ si riduce ad un'unica curva chiusa, per cui

$$m - (h_1 + h_2 + \dots + h_q) = 1,$$

donde

$$h_1 + h_2 + \dots + h_q = m - 1.$$

Questa, confrontata con la (3), ci dice che $h_1 = s_1, h_2 = s_2, \dots, h_q = s_q$. Ciò premesso, la dimostrazione del teorema enunciato non presenta alcuna difficoltà.

Se $\rho < \rho_1$ il teorema è evidente. Supponiamolo vero nella corona circolare (ρ_{i-1}, ρ_i) e dimostriamo che esso sussiste altresì nella corona successiva (ρ_i, ρ_{i+1}) .

Nella corona (ρ_{i-1}, ρ_i) la C_ρ è formata, come abbiamo visto, da $m - (s_1 + s_2 + \dots + s_{i-1})$ curve chiuse; di queste, $s_i + 1$, che chiameremo $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{s_i+1}$, danno origine ad una unica curva chiusa γ , pel passaggio della circonferenza (ρ) dalla corona (ρ_{i-1}, ρ_i) alla successiva (ρ_i, ρ_{i+1}) . Basterà evidentemente dimostrare il teorema per la curva γ . Teniamo presente che le curve γ_j sono contenute in γ . Sia μ_j il numero degli zeri di $f(x)$ contenuti in γ_j ($j = 1, 2, \dots, s_i + 1$). Evidentemente la curva γ contiene tanti zeri della $f(x)$ quanti sono quelli contenuti complessivamente nelle curve γ_j , vale a dire $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1}$.

Nella curva γ vi sono s_i zeri di $f'(x)$ coincidenti con β_i . Gli altri zeri di $f'(x)$ contenuti in γ sono quelli interni alle curve γ_j , il cui numero complessivo è, per dato, $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1} - (s_i + 1)$. In totale abbiamo dunque $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1} - 1$ zeri di $f'(x)$ interni a γ , ciò che dimostra il nostro asserto.

Dalla proposizione dimostrata scende facilmente il noto teorema di Rolle. Essa si può estendere alle funzioni trascendenti intere, come mostrerò in un prossimo lavoro.

Chimica. — *Sugli stannati*⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sale di piombo $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{Pb}$

È un precipitato bianco, amorfo, che si ottiene aggiungendo, a temperatura ordinaria, ad una soluzione di stannato di potassio una soluzione di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

nitrate di piombo. Lavato con acqua a temperatura ordinaria e seccato su acido solforico fino a costanza di peso, si mostra come una polvere bianca, amorfa, solubile in acido nitrico diluito (tipo α -stannico) e del tutto insolubile in acqua. Il sale mantenuto in istufa a 100° non perde che il 0,95% di acqua (calcolato per $3\text{H}^2\text{O} = 12,65\%$), e perde tutta l'acqua soltanto per arroventamento.

Riportiamo qui i dati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram.	0,3102	→	gram.	0,1780 Pb S	→	gram.	0,1079 Sn O ²
II.	"	"		"	0,2530 "	→	"	0,1568 "
III.	"	"		"	0,0771 H ² O			
IV.	"	"		"	0,0836 "			

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				Calcolato per Sn(OH) ⁶ Pb
	I	II	III	IV	
Sn	27.37	27.17	—	—	27.72
Pb	48.23	48.25	—	—	48.40
H ² O	—	—	11.72	11.90	12.65

Il sale di piombo [Sn(OH)⁶] Pb allorchè è stato calcinato ed ha perso le tre molecole di acqua assume un colorito giallognolo. Non è improbabile che esso si trovi così ridotto ad un miscuglio di biossido di stagno e protossido di piombo. Il sale di piombo disidratato, tenuto a contatto lungamente con acqua, sia a temperatura ordinaria, che all'ebollizione, rimane del tutto inalterato come polvere pesante, giallognola, al fondo del recipiente.

Sale di bario [Sn(OH)⁶] Ba, 4H² O

Uno stannato di bario era già stato ottenuto da Ditte (loc. cit.), mescolando una soluzione di stannato di potassio con una satura di barite, ovvero con una soluzione satura a freddo di cloruro di bario. Ditte assegnò allo stannato di bario così ottenuto la formola Sn O², 2 Ba O, 10 H² O, formola che noi non abbiamo potuto in alcun modo confermare. Noi abbiamo infatti preparato questo sale di bario nelle identiche condizioni seguite da Ditte. Nel momento in cui esso precipita ha un aspetto gelatinoso, il quale, come ha notato anche Ditte, dopo parecchie ore si trasforma in un aspetto polveroso finamente cristallino. Venne ben lavato con acqua a temperatura ordinaria, seccato prima all'aria e poi su cloruro di calcio, fino a costanza di peso. È completamente solubile in acido nitrico diluito, pochissimo solubile in acqua, ed esente di carbonati.

Le analisi portano ad ammettere per questo sale, in luogo della formola data da Ditte, la formola [Sn(OH)⁶] Ba, 4 H² O. A 100° (ovvero nel vuoto

su acido solforico), questo sale, come si vedrà dalle analisi, perde *soltanto* quattro molecole di acqua, riducendosi ad $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ba}$ e mostrando così nettamente la differenza che esiste fra le tre molecole di acqua interna di costituzione (resistenti a 100°) e le quattro molecole che si allontanano a 100° e che vanno considerate con acqua di cristallizzazione.

Il sale seccato a 100° mantiene perfettamente il suo colorito bianco, mentre il residuo della calcinazione presenta un colorito lievemente giallognolo; è esente da carbonati. Abbiám seguito di venti in venti gradi, fino a 200° , la perdita dell'acqua che subisce questo sale di bario con l'elevarsi successivo della temperatura, e riportiamo qui sotto i dati ottenuti che dimostrano, come vedesi, che alla temperatura di 200° persiste ancora nel sale una quantità di acqua superiore a quella corrispondente ad una molecola:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 molec. di sale
100°	17.17	4 (calc. 16.76)
120°	19.27	
140°	20.85	5 (calc. 20.95)
160°	21.62	
180°	22.55	6 (calc. 25.14)
200°	23.80	

Ed ecco i risultati ottenuti nell'analisi:

I	Sost. gram.	0,4596	→	gram.	0,1566	Sn O^2	→	0,1490	$\text{SO}^4 \text{Ba}$
II	"	"	→	"	0,1245	"	→	0,1968	"
III	"	"	→	"	0,1208	"	→	0,1895	"
IV	"	"	→	"	0,4000	H^2O	(a 100°)		
V	"	"	→	"	0,9407	"	(")		
VI	"	"	→	"	0,3443	"	(per calcinaz.)		
VII	"	"	→	"	0,6674	"	(")		

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato							Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ba}$, $4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn O}^2 2 \text{Ba O}$, $10\text{H}^2\text{O}$
Sn	26.82	26.91	27.22	—	—	—	—	27.56	18.59
Ba	31.85	31.76	31.90	—	—	—	—	31.95	43.11
H^2O (a 100°)	—	—	—	17,3	17,04	—	—	16.76	—
H^2O (per calcin.)	—	—	—	—	—	29.27	30.17	29.32	28.27

Spetta quindi allo stannato di bario la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ba}$, $4\text{H}^2\text{O}$, in corrispondenza del tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ da cui deriva. A lato delle percentuali calcolate per tale formola, abbiamo posto a raffronto le percentuali che si calcolano secondo la formola Sn O^2 , 2Ba O , $10 \text{H}^2\text{O}$ che Ditte (loc. cit.) ha

creduto di attribuire a questo sale, pur preparato nelle identiche condizioni seguite da noi. Si vedrà così la grande discordanza esistente fra le percentuali risultanti delle nostre analisi e quelle calcolate secondo la formola di Ditte.

Sale di calcio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$

Ditte ha pure preparato uno stannato di calcio attribuendogli la formola $\text{SnO}^2, \text{CaO}, 5\text{H}^2\text{O}$. Noi l'abbiamo preparato seguendo le prescrizioni di Ditte, versando cioè una soluzione di stannato di potassio in un eccesso di soluzione di cloruro di calcio. Si ottiene così, nell'atto in che si mescolano le soluzioni, un precipitato gelatinoso il quale a 100° , su bagno-maria, acquista un aspetto polveroso, bianco, finemente cristallino. È solubile in acido nitrico diluito, insolubile in acqua. Seccato anche nel vuoto su acido solforico si mantiene della formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$, ed a 100° non subisce che una perdita insignificante di acqua, corrispondente al 0,36 %. Anche per questo sale abbiamo voluto seguirne la perdita di acqua, con elevazioni successive di temperatura, fino a 200° .

Ecco i risultati:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 di $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$
100°	0,36	—
120°	2,50	—
140°	2,84	—
160°	3,00	—
200°	4,63	1 (calc. 6,91 %).

A 200° il sale $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$ non giunge, come vedesi, a perdere neppure una delle tre molecole di acqua di costituzione; occorre infatti una calcinazione prolungata per allontanare dal sale tutta l'acqua.

Riferiamo i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram.	0,3843	→	gram.	0,2192	SnO^2	→	gram.	0,0842	CaO
II.	"	"	→	"	0,3453	"	→	"	0,0774	"
III.	"	"	→	"	0,7210	H^2O				
IV.	"	"	→	"	0,5451	"				

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$	$\text{SnO}^2, \text{CaO}, 5\text{H}^2\text{O}$
Sn	44.87	44.73	—	—	45.48	39.95
Ca	15.65	16.02	—	—	15.35	13.49
H^2O	—	—	21.14	21.25	20.75	30.36

Anche per il sale di calcio le nostre analisi portano perciò a risultati sconcertanti con quelli ottenuti da Ditte.

Sale di stronzio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Sr}$.

Anche lo stannato di stronzio era stato già preparato da Ditte, e questi gli aveva assegnata la formola $2\text{SnO}^2, 3\text{SrO}, 10\text{H}^2\text{O}$. Fu preparato come fece Ditte aggiungendo una soluzione satura di idrato di stronzio o di cloruro di stronzio ad una di stannato di potassio, o anche viceversa. Di aspetto gelatinoso tosto che si precipita, diviene su bagno-maria di aspetto finemente polveroso, bianco. Nel vuoto su acido solforico non perde nulla del proprio peso. A 100° non perde che il $0,33\%$ di acqua; a 140° il $0,97\%$ (calcolato per una molecola di acqua = $5,85\%$). Occorre anche qui una calcinazione per allontanare completamente le tre molecole di acqua.

Ecco i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram.	0,3463	→	gram.	0,1660	SnO^2	→	gram.	0,2045	SO^4Sr
II.	"	"	0,3988	→	"	0,2346	SO^4Sr			
III.	"	"	0,6138	→	"	0,1088	H^2O			
IV.	"	"	0,5330	→	"	0,0956	"			

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Sr}$	$2\text{SnO}^2, 3\text{SrO}, 10\text{H}^2\text{O}$
Sn	37.71	—	—	—	38.45	29.92
Sr	28.15	28.04	—	—	28.43	33.18
H^2O	—	—	17.72	17.90	17.54	22.75

Pure in questo caso il sale di stronzio appartiene allo stesso tipo di stannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$ e le nostre analisi discordano in modo assoluto dalla formola che Ditte ha attribuito a tale stannato.

L'esistenza degli stannati insolubili ora descritti, appartenenti tutti al tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$, ed in cui l'anione $[\text{Sn}(\text{OH})^6]''$ è passato sempre per doppio scambio dall'una all'altra molecola, precisamente come per i platinati l'anione $[\text{Pt}(\text{OH})^6]''$, conferma in modo non dubbio la nuova interpretazione da darsi alla costituzione degli stannati e mostra anche che gli ossistannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$ sono molto più stabili nel loro complesso di quello che i clorostannati $[\text{SnCl}^6]\text{X}''$ coi quali, come si è visto in una nostra Nota precedente, non è possibile effettuare doppi scambi onde ottenere clorostannati insolubili.

Questa maggiore stabilità delle soluzioni degli stannati in confronto a quella dei clorostannati, che in soluzione acquosa abbiamo visto essere completamente dissociati, ci viene del resto dimostrata anche dalla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{K}^2$. Abbiamo infatti determinato la conducibilità equivalente di soluzioni di $\frac{1}{2} [\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{K}^2$ a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a $v = 1024$ litri. I valori qui sotto riportati sotto μ_1 e μ_2 riferiscono a due pesate differenti dello stesso sale. Temperatura del termostato = 25°C ; valori della conducibilità espressi in unità Siemens.

V	$\frac{1}{2} [\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{K}^2$			$\frac{1}{2} [\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{K}^2$
	μ_1	μ_2	μ (Media)	μ
32	103.5	103.6	103.6	99.6
64	112.1	112.3	112.2	103.8
128	119.7	120.4	120.1	108.6
256	130.1	130.6	130.3	112.2
512	143.2	143.4	143.3	116.5
1024	164.9	165.7	165.3	120.8
		$A = 61.7$		$A = 21.2$

Per la soluzione di stannato cui si riferiscono i valori indicati sotto μ_1 vennero ripetute le determinazioni di conducibilità dopo i seguenti intervalli di tempo:

V	dopo 24 ore	dopo 72 ore	dopo 120 ore	dopo 168 ore
32	114.8	121.2	127.0	127.2
64	123.1	138.8	145.1	144.9

I valori trovati di conducibilità equivalente, e quello di $A = 61.7$, stanno ad indicare che lo stannato di potassio, e grandi diluizioni acquose è in parte idrolizzato, il che vien reso anche evidente dall'aumento graduale dei valori stessi della conducibilità per la soluzione N/32, dopo determinati periodi di tempo.

A lato dei valori ottenuti per lo stannato abbiamo riportato quelli che uno di noi ha trovato per le soluzioni di platinato potassico $\frac{1}{2} [\text{Pt}(\text{OH})_6] \text{K}^2$, dai quali ultimi emerge che questo sale complesso segue invece la nota legge di Ostwald e Walden e trovasi anche a grandi diluizioni acquose normalmente dissociato, concordemente a tutta la maggiore stabilità che domina in questi composti platinici in confronto dei relativi stannici.

Prima di terminare riteniamo sia opportuno riassumere per sommi capitoli i fatti sperimentali sovra esposti, in base ai quali crediamo debba attribuirsi agli stannati la formola $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{X}''$:

1°. L'azione del calore sugli stannati solidi:

a) Gli stannati esaminati, tutti del tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ non perdono nulla o quantità insignificanti delle loro tre molecole di acqua alla temperatura di 100°. È necessario in ogni caso una forte elevazione di temperatura per allontanare dagli stannati le tre molecole di acqua; in alcuni casi (ad es.: sale di calcio) alla temperatura di 200° non si allontana ancora una quantità di acqua corrispondente ad una molecola.

b) Il sale potassico $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ appena comincia a perdere acqua a 140°, comincia pure a decomporsi in acido stannico e potassa; non possono cioè allontanarsi da esso quantità anche minime di acqua, senza che la sua molecola si demolisca, in perfetto accordo con quello che avviene per il platinato potassico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$.

c) I sali di sodio (solubile), di piombo, calcio, stronzio e bario (insolubili) dopo aver perso con una forte elevazione di temperatura le tre molecole di acqua, ed essersi ridotti al tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$, messi poi in contatto con acqua, non accennano affatto a riassumere le tre molecole di acqua e tornare al tipo originario.

2°. Come il platinato potassico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ può ottenersi anche dal cloruro platinico PtCl^4 , per azione di idrato di potassio in accesso, così lo stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ può derivarsi anche dal cloruro stannico SnCl^4 .

3°. L'idrato stannico proveniente dallo stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OK})^6]\text{K}^2$ presenta un grado di idratazione tale ($\text{Sn}(\text{OH})^4$) che non potrebbe immaginarsi derivato dal tipo $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

4°. La facoltà che ha il sale $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ di dare doppi scambi con le soluzioni metalliche dando origine a stannati insolubili, nei quali si conserva sempre il tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$.

5°. L'isomorfismo infine della forme cristalline dello stannato $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ col platinato $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$, in analogia con l'isomorfismo fra il clorostannato $[\text{SnCl}^6]\text{K}^2$ ed il cloroplatinato $[\text{PtCl}^6]\text{K}^2$.

CONSIDERAZIONI GENERALI.

Dallo insieme dei fatti sperimentali sovra esposti risulta adunque che agli stannati da noi presi in considerazione, a simiglianza dei platinati $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, spetta la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$. Questo nuovo tipo di sali ossidrilati va riferito ai clorosali $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$ ed $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$, dai quali infatti i primi possono derivarsi, agendo in modo conveniente con forte eccesso di idrato alcalino. Ma possono anche, come si è visto, esser quelli derivati dai relativi cloruri PtCl^4 ed SnCl^4 , a mezzo parimenti di un eccesso di idrato alcalino. Si ha così in prima fase la precipitazione dei rispettivi

idrati $\text{Pt}(\text{OH})^4$ ed $\text{Sn}(\text{OH})^4$, che passano subito a combinarsi con due molecole di idrato alcalino, per dare gli ossiplatinati $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ ed ossistannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, a perfetta somiglianza come i due cloruri PtCl^4 ed SnCl^4 si combinano a due molecole di cloruro alcalino per dare i clorosali $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$ ed $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$. Vale a dire gli idrati platinico e stannico ci si presentano in tal caso con la proprietà di addizionarsi a due molecole di idrato alcalino per dare ossi-sali di tipo complesso, discostandosi dal comportamento finora noto degli altri idrati metallici, dai quali si ammettono derivati soltanto tipi salini di sostituzione (ad es.: ZnO^2Na^2 , AlO^3Na^3 , ecc.).

Non è da escludersi che anche dagli idrati stannico e platinico possano considerarsi derivati altri tipi salini. Così per azione del calore sugli stannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, in tutti i casi in cui le molecole di questi non si scindano, si giunge, come si è visto, a sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ che possono ben riferirsi al meta-acido SnO^3H^2 . Ne è da escludersi parimenti, per quanto poco o nulla si conosca ancora in proposito, che alcuni sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ possano essere ottenuti per via secca: così, per es.: fortemente arroventando miscugli di SnO^2 e CaO si giungerebbe secondo Ditte (loc. cit.) al sale SnO^3Ca .

Ma sali che possano riferirsi a tipi di sostituzione (orto o meta) degli idrati platinico $\text{Pt}(\text{OH})^4$ e stannico $\text{Sn}(\text{OH})^4$ non possono, a quanto si conosce finora, esser direttamente ottenuti per via umida perchè questi qualora si trovino ad agire con soluzioni di idrati alcalini, non fanno che addizionarvisi dando luogo alla formazione dei sali complessi $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ ed $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}^2$.

Chimica. — *Per la sintesi dei nitro-eteri.* Nota di C. ULPANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente ⁽¹⁾ io ho descritto il metodo seguito per la preparazione dell'etere α -nitro-propionico facendo reagire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitromalonico, e poi decarbossilando il prodotto ottenuto (l'etere nitro-metil-malonico) con alcoolato sodico. Volendo però estendere questo metodo di sintesi, ho trovato che i rendimenti diventano sempre più scarsi mano mano che cresce il peso molecolare dei joduri alchilici che si fanno reagire; e già nel caso del joduro di etile il rendimento è così poco soddisfacente che ho creduto più conveniente, per preparare l'etere α -nitro-butirrico, partire dall'etere etil-malonico, tentarne la nitratura diretta e poi la decarbossilazione con alcoolato sodico.

(1) Rend. d. R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1° sem, serie V, fasc. 4°.