

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Ma, per una proprietà ben nota dei determinanti, si può scrivere

$$A_{n1} y_1(x) + A_{n2} y_2(x) + \dots + A_{nn} y_n(x) = 0$$

cioè

$$A_{n1} [y_1(x) + k_2 y_2(x) + \dots + k_n y_n(x)] = 0$$

dove le  $k$  sono costanti. Ma  $A_{n1}$  non è zero, dunque vale fra le  $y_1(x)$ ,  $y_2(x)$ , ...,  $y_n(x)$  una relazione del tipo (1). Essa vale in un intervallo che non contenga nessuna radice di nessuna delle funzioni  $A_{n1}$ ,  $A_{n2}$ , ...,  $A_{nn}$ ; ma, per la riserva dianzi fatta, essa vale anche in tutto l'intervallo d'esistenza delle funzioni  $y(x)$  e delle loro derivate fino all'ordine  $n - 1$ .

Chimica. — *Sui ferrinitrososolfuri* (1). Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo nello studio dei nitrososolfuri, nella direttiva tracciata dalle mie ricerche ed ipotesi, comunicate nelle mie Note precedenti, prima di pubblicare le indagini e alcune delle considerazioni che esporrò avrei atteso di avere un più copioso materiale di nuove esperienze; ma una Nota recente di I. Bellucci e P. Cesaris (2) rende necessaria questa mia comunicazione (3).

Il Bellucci eseguisce le mie scissioni (4) con solfato di argento ed acido solforico. e trova che per ogni ione  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]'$  si svolgono quattro molecole di NO ed una e mezzo di  $\text{N}_2\text{O}$ . Ma io ho dimostrato che occorrono altre tre valenze positive, fornite da un ossidante, affinché si svolgano sette molecole di NO. Con il solfato di argento si svolgono miscele di biossido e di protossido di azoto: questo io l'avevo provato (5) e previsto. Facilmente dalla mia reazione I)  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]' + 3\text{Fe}^{\cdot\cdot} = 7\text{Fe}^{\cdot\cdot} + 7\text{NO} + 3\overset{\text{II}}{\text{S}}$  si deduceva, per quei casi in cui si formavano quattro ioni ferrosi sotto l'azione del solo solfato di argento (6), la reazione II)  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]' + 3\text{H}^{\cdot} = \text{Fe}^{\cdot\cdot} + 4\text{NO} + 1 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + 1 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 3\overset{\text{II}}{\text{S}}$ . E dal confronto di queste due

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 584.

(3) Questa mia Nota era già stata presentata, quando apparve una nuova comunicazione di Bellucci e De Cesaris (Questi Rend. pag. 545). Avevo già notato con piacere che Bellucci si occupava delle mie esperienze, e si serviva delle reazioni che io avevo studiate. Ora noto pure con piacere come egli ammetta che almeno alcuni gruppi nitrosilici possano fungere da residui alogenici; ma desidero porre in rilievo, che io per primo ho riconosciuto, sperimentalmente e teoricamente, la necessità di tale ipotesi.

(4) Questi Rendiconti, vol. XVI, II, pag. 546.

(5) Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pagg. 205-206.

(6) Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 204.

reazioni, ricollegando la seconda con la formazione di acido iponitroso <sup>(1)</sup> nell'azione dei sali d'argento, da me osservata <sup>(2)</sup>, io ho dedotto che per lo meno tre atomi di azoto del gruppo (NO)<sub>3</sub> dovevano subire una reazione del tipo:  $Fe^{+++} + (NO)_3 = Fe^{++} + NO$ . Tale reazione si sarebbe estesa anche agli atomi di ferro dell'ione complesso nel caso che essi fossero ferrici. Con il simbolo (NO)' io ho voluto solo indicare la funzione alogenica, sia essa indiretta o diretta rispetto al ferro, di almeno alcuni gruppi nitrosilici dei sali di Roussin, e quindi lo stato di riduzione dell'azoto rispetto al biossido, prescindendo da ogni ipotesi sulla loro natura, solo escludendo che essi appartengano all'acido iponitroso. Che esercitino in realtà una funzione alogenica lo dimostra la formazione di iponitrito di argento per semplice doppio scambio, l'ossidazione che essi debbono subire per generare NO; questa ossidazione, di cui è incapace con certi ossidanti l'acido iponitroso, l'aggruppamento  $N_2O_2''$ , fa escludere che essi appartengano a quell'acido.

In via assoluta, come ho già esposto, si deve ammettere che per lo meno una parte del ferro è ferrica nei nitrososolfuri: con questo si deve riconoscere che la reazione di riduzione avviene anche nell'interno dell'ione complesso. Il Bellucci nega che una tale riduzione possa avvenire <sup>(3)</sup>: ma se, come egli stesso riconosce, il gruppo (NO)<sub>3</sub> riduce tre atomi ferrici estranei all'ione del nitrososolfuro, perchè non dovrebbe ridurre quelli contenuti in esso, con i quali al momento della scissione è anche in più intimo contatto? Nè la reazione I) avviene in condizioni anormali, non a temperatura elevata: nel semplice doppio scambio.

Bellucci afferma che il gruppo (NO)' dei nitrososolfuri non ha potere riducente in ambiente alcalino <sup>(4)</sup>, solo perchè non riduce il ferro ferrico in quelle condizioni a ferroso. Ma l'ossido ferroso agisce costantemente da riducente in presenza di alcali sui composti ossigenati dell'azoto: può ridurli fino ad ammoniaca. Bellucci stesso sa che il NO può venire ridotto a  $N_2O$ . L'idrossilamina riduce il ferro in ambiente acido a ferroso, ma è ridotta dall'idrato ferroso. Dato che il ferro preesista nei nitrososolfuri allo stato ferrico, sotto l'azione degli alcali rimarrà tal quale, e si separerà in quella forma; l'azoto si svolgerà in uno stato di riduzione equivalente a quello in cui è contenuto nell'ione complesso. Per giudicare delle proprietà riducenti dei gruppi nitrosilici in ambiente alcalino, occorrerà intervenire con ossidi capaci di agire in quelle condizioni come ossidanti. Io ho osservato, ora, che per azione dell'HgO sul tetranitrososolfuro di potassio  $K_4FeS(NO)_4 \cdot H_2O$ , in soluzione alcalina si svolge NO, e che si formano anche quantità più o

<sup>(1)</sup> Per la scissione irreversibile di  $H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$ .

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XVII, 1, pag. 204.

<sup>(3)</sup> Bellucci e De Cesaris, loc. cit., pag. 428.

<sup>(4)</sup> Bellucci e De Cesaris, loc. cit., pag. 429.

meno rilevanti di nitrito alcalino <sup>(1)</sup>, si formano solo quantità molto lievi di N<sub>2</sub>O; l'Ag<sub>2</sub>O si comporta in maniera analoga. Anche in presenza di alcali può avvenire la reazione: (NO)' + ⊕ = NO <sup>(2)</sup>.

Per quanto riguarda il ferro non ripeterò qui le considerazioni che già ho fatto. Bellucci, oltre citare le sue scissioni con acido cloridrico delle quali ho già discusso <sup>(3)</sup>, in appoggio alla sua tesi dice che la formazione dei nitrososolfuri sotto l'azione dei solfuri alcalini fa escludere in essi il ferro trivalente. A questo proposito ricorderò prima la sintesi di Hofmann del sale NH<sub>4</sub>. Fe<sub>4</sub> S<sub>3</sub>(NO)<sub>7</sub> per azione del NO sul solfuro ferroso sospeso in acqua: qui l'azoto viene ridotto fino ad ammoniaca in parte, ed in parte in quella forma (NO)' equivalente per grado di ossidazione al N<sub>2</sub>O. Che l'agente riduttore sia il ferro è lecito supporre pensando che una tale sintesi non ha luogo con solfuri di altri metalli pure affini al ferro, nei quali il solfo pure si ossida con grande facilità. Io ho paragonato l'azione riducente del solfuro ferroso a quella dell'ossido.

D'altra parte nella sintesi di Pavel <sup>(4)</sup>, quando alla miscela di nitrito e di solfuro alcalino è stata aggiunta la quantità necessaria di solfato ferroso, tutto il solfuro alcalino è stato decomposto. Le proporzioni sono: 19Fe SO<sub>4</sub> + 13K<sub>2</sub>S + 14Na NO<sub>2</sub>. Pavel ha poi notato che un eccesso di solfuro alcalino nuoce al rendimento della reazione: il solfuro agisce sul sale di Roussin generando solfosali ferrosi e ferrici. Infine ricorderò che fra i prodotti secondari della reazione di Pavel si ritrovano prodotti ferrici.

Bellucci nota inoltre che sui sali di Roussin agiscono solo gli ossidanti e non i riducenti (i riducenti da lui adoperati). Osserverò prima che la resistenza a certi riducenti, come già notai, può anche illustrare lo stato di riduzione dei gruppi NO. Poi che egli confonde l'azione ossidante del permanganato, del persolfato, dell'iodio con quella degli ossidanti da me adoperati: sali ferrici, rameici, mercurici <sup>(5)</sup>. Quelli agiscono ossidando tutti gli elementi dell'ione complesso: solo l'azione ossidante dei secondi mi ha permesso di parlare di un potere riducente dei gruppi nitrosilici dei nitrososolfuri. E l'azione di quegli ossidanti blandi è accompagnata da una scissione dell'ione complesso, precipitando il solfo come solfuro insolubile.

Infine entrerò in alcuni dettagli per quello che riguarda l'aggruppamento (NO)' dei nitrososolfuri. L'aggruppamento (NO)<sub>7</sub> dispiegando valenze alog-

<sup>(1)</sup> Anche nelle ossidazioni dell'idrossilamina con HgO si forma acido nitroso. A. Thun, *Monasthefte für Chemie*, XIV (1893) pag. 305.

<sup>(2)</sup> Sulle proprietà riducenti in ambiente acido e alcalino dei gruppi nitrosilici dei nitrososolfuri-tetra riferirò tra breve.

<sup>(3)</sup> Idem. Vol. XVII, I, pag. 203.

<sup>(4)</sup> Pavel. *Berichte*, XV, II; pagg. 2601-2602.

<sup>(5)</sup> Bellucci dice che Roussin e Rosenberg usarono il solfato di rame, come ossidante sui nitrososolfuri. Prima di me nessuno aveva supposto l'azione di quel sale come ossidante, in parte, nessuno aveva notata la formazione di solfuro rameoso.

niche, fornisce in alcune scissioni acido iponitroso. Gli aggruppamenti che possono fornire acido iponitroso si possono ricondurre a tre, che naturalmente si equivalgono come grado di ossidazione dell'azoto: l'acido iponitroso stesso,  $\text{HO} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$ ; il residuo della nitrosoidrossilamina,  $\text{ON} - \text{NH} \cdot \text{OH}$ ; il nitrossile,  $\text{HNO}$ , residuo anidrico della diossiammoniaca (1). Il primo va escluso in base ai fenomeni di ossidazione da me studiati: rimane da distinguere fra i due ultimi. Il residuo della nitrosoidrossilamina potrebbe venire ossidato a  $\text{NO}$ : non ci sono dati sufficienti per escludere quel gruppo. Il residuo della diossiammoniaca potrà subire una tale ossidazione. La diossiammoniaca ha un potere riducente notevole (2): riducendo i sali ferrici non può generare che  $\text{NO}$ . Si ammette in generale che l'idrossilamina venga ossidata a diossiammoniaca dai sali ferrici; non sempre però la riduzione del ferro corrisponde alla sola formazione di  $\text{N}_2\text{O}$ , anzi si nota spesso una riduzione molto più avanzata (3), evidentemente per formazione di  $\text{NO}$ : in questi casi la diossiammoniaca manifesterebbe le sue proprietà riducenti. Per decidere adunque a quale di questi due tipi si debba ricondurre l'aggruppamento ( $\text{NO}$ )' dei nitrososolfuri, e per decidere, forse, se una sola di queste due forme è contenuta nei sali di Roussin, occorrono altre indagini. E per tutto ciò io ho indicato un gruppo ( $\text{NO}$ )', senza pronunciarmi sulla sua natura; si potrà discutere se quel simbolo da me adottato è più o meno proprio, ma mai negare il puro portato delle mie esperienze: la funzione alogenica di almeno alcuni gruppi nitrosilici, il loro potere riducente, ossidandosi a  $\text{NO}$ . E con questo io non ho attribuito ad essi « delle proprietà che non trovano alcun riscontro nel comportamento noto dei comuni ossidi dell'azoto », come Bellucci si esprime; invece delle proprietà possedute da qualche composto ossigenato dell'azoto: che contiene o che può cedere quest'elemento in una delle due forme su accennate, ad esempio.

Scopo principale di questa mia Nota era di porre in evidenza il problema dell'azoto, come ora si presenta, nei sali di Roussin: prima dei miei lavori non era possibile porlo in quella forma precisa nella quale io l'ho posto. Bellucci subordina il problema dell'azoto al problema del ferro; ma quello sorgerebbe egualmente anche se i nitrososolfuri potessero essere sali completamente ferrosi (4). Si suppongano tutte le strutture possibili, si co-

(1) Dovrebbe anche considerarsi l'aggruppamento  $\begin{array}{c} \text{O} : \text{N} - \\ \parallel \\ \text{O} : \text{N} - \end{array}$  che J. Sand ha supposto

esistente nelle sue cobalti-nitrosoammine. Ma sull'esistenza reale di quel gruppo non si hanno finora prove.

Io non ho mai escluso, come Bellucci mi attribuisce, che nei nitrososolfuri possa esistere il gruppo  $-\text{NO}$ . Vedi questi Rendiconti, vol. XVI, II, pag. 659; vol. XVII, I, pag. 206.

(2) Angeli e Angelico. Questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 206.

(3) Raschig, Liebig's Annalen, 241, pag. 190.

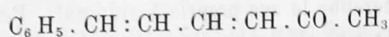
(4) Cambi, in questi Rendiconti, vol. XVII, I, pag. 302.

struiscano pure gli anelli atomici più complessi, come Bellucci vorrebbe ora <sup>(1)</sup>, e siano essi in virtù di quante valenze secondarie si possano invocare: ma almeno alcuni gruppi nitrosilici debbono esercitare una valenza alogenica, in una funzione diversa dall'acido iponitroso <sup>(2)</sup>.

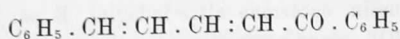
Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R . CH : CH . CH : CH . CO . R. Nota di R. CIUSA e A. TERNI <sup>(3)</sup>, presentata dal Socio CIAMICIAN.

In una Nota precedente uno di noi ha iniziato lo studio dell'azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo: R . CH : CH . CH : CH . CO . R. <sup>(4)</sup>.

Il cinnamilidenacetone



ed il cinnamilidenacetofenone



si comportano coll'idrossilamina assai diversamente: mentre il primo, bollito per sei ore con cloridrato di idrossilamina in presenza di acetato sodico, non dà che l'ossima, il secondo, nelle stesse condizioni di esperienza, fornisce un'idrossilaminossima.

Evidentemente il gruppo benzoilico del cinnamilidenacetofenone, ed il gruppo acetilico del cinnamilidenacetone influiscono diversamente sul doppio legame, nel senso che il gruppo benzoilico facilita l'addizione dell'idrossilamina <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> Bellucci e De Cesaris, idem, pag. 429.

<sup>(2)</sup> Si noti che per escludere l'acido iponitroso nei sali di Roussin non basta la determinazione del peso molecolare. Pure nella molecola semplice potevano essere contenuti alcuni residui di quell'acido. Solo i fenomeni di ossidazione la fanno escludere in via assoluta, come preesistente.

Finora non si conoscono con sicurezza altri derivati puramente metallici in cui sia contenuto il gruppo nitrosilico monovalente in forma diversa dall'acido iponitroso.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(4)</sup> Questi rendiconti XV, 2°, 455. A pagina 457 di questa Nota la formula grezza della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima è errata: invece di C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. bisognava scrivere C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; come pure per errore di stampa nella stessa pagina alla riga 25 è scritto cinnamilidenacetoneidrossilaminossima, invece di cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.

<sup>(5)</sup> A questo proposito ho voluto studiare comparativamente il contegno del benzilidenacetone e del benzilidenacetofenone coll'idrossilamina: anche in questo caso il benzilidenacetone dà l'ossima normale, mentre il benzilidenacetofenone nelle stesse condizioni di esperienza dà l'idrossilaminossima. Ciò verrà pubblicato in una prossima Nota.