

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

**Matematica.** — *Sopra certe equazioni integrali.* Nota del Socio S. PINCHERLE.

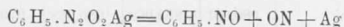
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sopra la decomposizione di alcuni sali d'argento* (1). Nota del Corrispondente A. ANGELI, e di V. CASTELLANA ed R. FERRERO.

Le presenti ricerche, intorno alle quali venne già fatta una Comunicazione preliminare a questa Accademia (2), portano una conferma alla ipotesi che uno di noi fece cinque anni or sono (3), sul modo con cui si deve spiegare la scomposizione che possono subire alcuni sali d'argento.

Dopo i sali dell'acido nitroidrossilamminico, benzolsolfidrossammico e dell'isopenitrosocanfora, vennero presi in esame i sali d'argento della nitrosifenilidrossilammina e dell'acido mentonbisnitrosilico.

Il primo fornisce nitrosobenzolo, biossido di azoto ed argento:



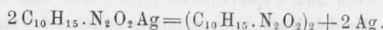
Nel secondo caso si forma bisnitrosomentone:



Nel caso invece del sale d'argento dell'acido diazobenzolico (fenilnitramina) isomero della nitrosifenilidrossilammina, il prodotto è stabile, tanto che può venire ricristallizzato dall'acqua bollente: forse ciò dipende dal fatto che affinché queste decomposizioni possano effettuarsi, è necessario che il metallo sia poco elettroaffine e che l'acido sia molto debole; è noto infatti che l'acido diazobenzolico è più forte della nitrosifenilidrossilammina (4).

Ulteriori ricerche ci permetteranno di decidere se questa ipotesi corrisponde alla realtà.

Come venne dimostrato ancora lo scorso anno, il sale argenteo della pernitrosocanfora, perde il metallo, ed il residuo acido si raddoppia:



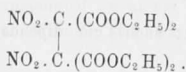
(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studi Superiori in Firenze.

(2) Questi Rendiconti (1908), vol. XVII, pag. 695.

(3) A. Angeli e F. Angeli, Gazzetta Chimica, XXIV (a), pag. 54.

(4) Hantzsch, Berliner Berichte, XXXV (1902), pag. 266.

Evidentemente si tratta di un processo di ossidazione analogo a quelli che talora vengono effettuati per via elettrolitica: basti ricordare la formazione dei persolfati, dei percarbonati, e che i sali dell'etere nitromalonico forniscono il prodotto (<sup>1</sup>)

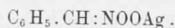


In questi casi è necessario l'impiego della corrente; nelle reazioni da noi studiate invece, il processo si compie spontaneamente non solo, ma quando si opera su quantità relativamente grandi di sostanza, bisogna raffreddare con ghiaccio, affinché il calore che si sviluppa nella reazione non abbia da decomporre i prodotti che si vogliono ottenere.

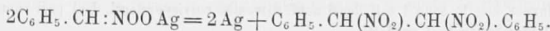
La reazione che si osserva nella pernitrosocanfora, si può ripetere sulla pernitrosodiccanfora, perchè anche questa fornisce un sale d'argento che subisce una scissione analoga.

È interessante notare a questo riguardo che il sale d'argento della pernitrosocanfora, quando venga seccato rapidamente ed a freddo, conserva il suo colore giallo caratteristico, perchè si mantiene inalterato: esso si scompone solamente quando è umido. Ciò dimostra come molto probabilmente la scissione di questo sale in presenza dell'acqua sia dovuta alla sua solubilità, per quanto piccola essa sia, ed alla debole elettroaffinità dei due ioni nei quali esso si trova dissociato.

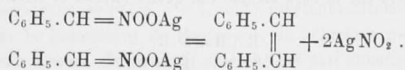
In modo analogo si decompone il sale d'argento dell'isofenilnitrometano:



Anche esso si scinde in argento metallico ed in due binitroderivati stereoisomeri identici a quelli che I. Schmidt (<sup>2</sup>) ottenne per azione dell'acido nitroso sullo stilbene:



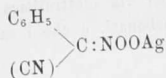
Contemporaneamente si formano anche stilbene e nitrito d'argento, dovuti evidentemente alla reazione secondaria:



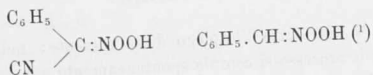
(<sup>1</sup>) Ulpiani e Gasparini, Gazzetta Chimica (1902), 6, pag. 235.

(<sup>2</sup>) Berliner Berichte, XXXIV (1901), pag. 3537.

Invece il sale d'argento



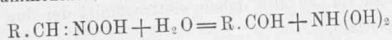
è dotato di grande stabilità; anche ciò dipenderà dal fatto che dei due acidi



il primo è senza dubbio più forte del secondo. È noto che il residuo (CN) aumenta in modo notevole l'energia degli acidi; infatti mentre per l'acido acetico si ha  $K = 0,0018$ , per l'acido cianacetico si ha invece  $K = 0,370$  (2).

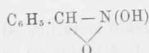
Il dinitrodifeniletano, nei due isomeri, conformemente a quanto ha osservato Schmidt, per azione della potassa acquosa, viene decomposto con formazione di benzaldeide; con la potassa alcoolica invece perde acido nitroso per dare un magnifico prodotto che studieremo più tardi.

A questo riguardo faremo notare che i sali degli acidi nitronici, come ha trovato Nef (3), per azione degli acidi possono venire scissi in aldeidi e protossido di azoto; molto probabilmente in questo caso, in una prima fase si forma biossiammoniaca.

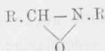


la quale poi, perdendo acqua, fornisce protossido.

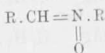
(1) Come è noto, alcuni attribuiscono a questi acidi la forma



A questo riguardo farò osservare che i nitroderivati sono stabili al permanganato, mentre invece non lo sono i sali degli acidi nitronici corrispondenti. Del pari non sono stabili al permanganato i prodotti



e ciò non mi sembra stia in buon accordo con questa formola di struttura. Sarebbe preferibile l'altra:



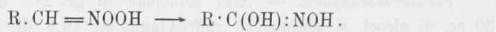
Accennerò infine che queste ultime sostanze reagiscono facilmente con il reattivo di Grignard per dare prodotti che mi riservo di studiare.

A. ANGELL.

(2) W. Ostwald, Zeit für phys. Chemie, III (1889), 178.

(3) Liebig's Annalen, 280, pag. 263.

Invece gli stessi sali degli acidi nitronici per azione dei cloruri acidi (per es. del cloruro di benzoile) forniscono derivati degli acidi idrossammici:

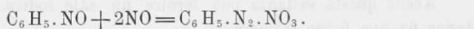


Avviene quindi la migrazione di un atomo di ossigeno dall'azoto al carbonio che, secondo noi, corrisponde alla trasformazione delle ossime in ammidi:



Come l'anno scorso abbiamo accennato, le decomposizioni studiate possono avere importanza anche quando vengano considerate dal lato biologico e l'azione medicamentosa dei sali di argento (e di mercurio) molto probabilmente è dovuta alle cariche elettriche che perdono gli ioni metallici nel ridursi allo stato neutro: sarebbero appunto tali cariche che determinano processi locali di ossidazione analoghi a quelli finora presi in esame. Tali processi potranno naturalmente compiersi solamente in determinati punti, dove cioè si trovano sostanze atte a fornire sali capaci di subire le scissioni accennate. In appoggio a questa ipotesi, sta il metodo di ricerca istologica dell'illustre Golgi: le cellule del tessuto nervoso per azione dei sali d'argento (e mercurio) mettono in evidenza alcuni elementi per effetto del metallo che ivi si separa (<sup>1</sup>): tali elementi devono perciò contenere prodotti che sono dotati delle proprietà prima studiate. Gli ioni metallici si potrebbero in questi casi paragonare a proiettili che colpiscono determinati punti: gli ioni agirebbero per mezzo della loro carica elettrica, ed i proiettili in seguito alla forza viva da cui sono animati.

*Nitrosifenilidrossilammia.* — Il sale sodico di questa sostanza fornisce per doppia decomposizione il sale d'argento, il quale poi imbrunisce con separazione di argento metallico; contemporaneamente si sviluppa biossido di azoto e si forma nitrosobenzolo. La scissione del sale segue perciò la reazione indicata sopra. Quando però si cerca di raccogliere il biossido ponendo il sale umido in una campanella sopra mercurio, si nota lo sviluppo di un gas inerte, azoto, che si forma in seguito alla reazione scoperta da Bamberger (<sup>2</sup>):



L'azoto è dovuto appunto alla decomposizione del nitrato di diazobenzolo formatosi in una prima fase.

*Acido mentonbisanitrosilico.* — L'acido mentonbisanitrosilico venne preparato seguendo le indicazioni di Baeyer (<sup>3</sup>); la soluzione neutralizzata con soda fornisce con nitrato d'argento il sale che del pari annerisce con sviluppo

(<sup>1</sup>) Rend. Istituto Lombardo (1879), serie 2<sup>a</sup>, vol. XII, fasc. 5, seduta 6 marzo; Ri-forma medica (1891), pag. 142 e seg.

(<sup>2</sup>) Berliner Berichte, XXX, pag. 512.

(<sup>3</sup>) Ibid., XXVIII, pag. 1587.

di biossido di argento e formazione di bisnitrosomentone, identico a quello da cui si è partiti.

*Pernitrosocanfora.* — Alla soluzione di gr. 2-3 di sodio in circa 30 cc. di alcool, si aggiungono raffreddando gr. 19,6 di pernitrosocanfora; quando anche questa è sciolta, si aggiunge acqua, ed il liquido limpido e raffreddato fortemente con ghiaccio viene trattato con la soluzione acquosa e concentrata di 17 gr. di nitrato d'argento. Precipita immediatamente il sale d'argento colorato in giallo, che a temperatura ordinaria rapidamente annerisce.

Dopo un'ora circa, e sempre in presenza di ghiaccio, viene raccolto su filtro alla pompa e lavato accuratamente, quindi sospeso in acqua, si lascia fino al domani, avendo cura di porre sopra il liquido uno strato di qualche centimetro di etere. Non seguendo questa cautela, la massa si riscalda ed il prodotto in gran parte si resinifica. Trascorso questo tempo si lascia evaporare l'etere all'aria, ed il prodotto, nero per l'argento ridotto, viene raccolto nuovamente su filtro e quindi estratto molte volte con etere a caldo. Si ottiene così una sostanza bianca, cristallina, poco solubile nell'etere e nell'alcool, facilmente solubile nel benzolo, da cui si separa in forma di grandi prismi dotati di vivo splendore. Fonde a 168° con decomposizione.

I. gr. 0,2056 di sostanza, diedero gr. 0,4643 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1436 di H<sub>2</sub>O.  
II. gr. 0,1635 di sostanza, diedero cc. 20,8 di azoto a 22° e 749 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	I	II	
C	61,60	—	61,53
H	7,76	—	7,69
N	—	14,36	14,36

Molto probabilmente è un derivato della dicanfora; al pari della pernitrosocanfora con acido solforico concentrato sviluppa protossido di azoto.

Anche questa sostanza può fornire un sale sodico, che senza dubbio deriva da una forma isomera.

Grammi 6 del prodotto vengono sciolti a caldo nella sufficiente quantità di benzolo ed il liquido così ottenuto si mescola con la soluzione di gr. 0,7 di sodio in 30 cc. di alcool assoluto; riscaldando a b. m. il liquido si colora in giallo e dopo pochi minuti si separa il sale sodico colorato in giallo. Viene raccolto su filtro e lavato con alcool ed etere. Si deve conservare al riparo dell'aria perchè viene decomposto anche dall'anidride carbonica.

Seccato nel vuoto possiede una composizione che corrisponde alla formula



Gr. 0,4984 di sostanza, diedero gr. 0,1658 di solfato sodico.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato
Na	10,77	10,59

Questo sale, sciolto in alcool, per azione del ioduro di etile, fornisce facilmente l'etere bietilico corrispondente. Purificato dall'etere di petrolio si presenta sotto forma di cristalli incolori, che fondono verso 140° con decomposizione.

I. gr. 0,2078 di sostanza, diedero cc. 22 di azoto a 8° e 750 mm.

II. gr. 01915 " " " 20,4 di azoto a 11° e 746 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $(C_{10}H_{15}N_2O_2)_2 \cdot (C_2H_5)_2$
	I	II	
N	12,61	12,51	12,55

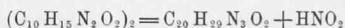
La soluzione del sale sodico, per azione dell'anidride carbonica, precipita una sostanza bianca; con gli acidi minerali si ha del pari formazione di precipitato, che poi si ridiscoglie nell'eccesso dell'acido e ricompare per aggiunta di ammoniacca.

Il prodotto ottenuto con anidride carbonica, purificato dall'etere di petrolio, si presenta sotto forma di cristalli incolori, che fondono a 132° con decomposizione; quello ottenuto per mezzo dell'acido solforico diluito e ricristallizzato dal benzolo presenta lo stesso aspetto e si decompone a 142°. Evidentemente si tratta di un prodotto più puro.

La composizione della sostanza corrisponde alla formola:



essa si forma senza dubbio secondo l'eguaglianza:



Infatti nel liquido si riscontrano notevoli quantità di acido nitroso.

I. gr. 0,1861 di sostanza, diedero gr. 0,4798 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1440 di H<sub>2</sub>O.

II. gr. 0,1542 di sostanza, diedero cc. 16,6 di azoto a 20° e 762 mm.

III. gr. 0,1854 " " " 19 " 8° e 755 "

In cento parti:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	
C	70,31	—	—	69,97
H	8,59	—	—	8,45
N	—	12,34	12,37	12,24

Il prodotto delle analisi I e II venne preparato con acido solforico diluito; quello della III per mezzo dell'anidride carbonica.

La sostanza ha carattere nettamente basico, come lo dimostra la sua solubilità in acido solforico diluito; con acido picrico, in soluzione alcoolica, fornisce un picrato che fonde a 147°; ad ogni molecola di base si aggiungono due di acido picrico.

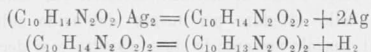
gr. 0,1045 di sostanza diedero cc. 14,2 di azoto a 17° e 756 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{22}H_{25}N_3O_4$
N	15,68	15,73

*Pernitrosodiccanfora.* — Anche questa sostanza, al pari della pernitrosocanfora da cui deriva, per doppia decomposizione del sale sodico, fornisce un sale d'argento che spontaneamente si scinde in argento metallico ed in un nuovo prodotto di ossidazione. Si opera come nel caso del sale della pernitrosocanfora, vale a dire ponendo sopra il sale d'argento, sospeso in acqua, uno strato di etere. Dopo 24 ore si estrae ripetutamente con questo solvente e così si ottiene un prodotto cristallino che fonde a 153°.

L'analisi dimostra che si tratta di un composto che per ogni gruppo canforico contiene un atomo di idrogeno in meno, oltre a quello perduto in seguito alla separazione di argento:



Questo idrogeno molto probabilmente viene tolto dall'ossido di argento che con tutta facilità si forma in ambiente alcalino.

I. gr. 0,2195 di sostanza, diedero gr. 0,5037 di  $CO_2$  e gr. 0,1380 di  $H_2O$

II. gr. 0,1600 di sostanza, diedero cc. 19,8 di azoto a 14° a 756 mm.

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{22}N_4O_4$
	I	II	
C	62,58	—	62,17
H	6,98	—	6,73
N	—	14,47	14,50

*Isopernitrosocanforone ed isopernitrosobromocanfora.* — Abbiamo estese le esperienze anche a queste due sostanze, che noi preparammo per la prima volta parecchi anni or sono, ma il risultato fu negativo. Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che questi composti, a differenza dei precedenti non hanno carattere acido; perciò non forniscono sali e nemmeno reagiscono col diazometano. Evidentemente si tratta di una isomeria dovuta ad altra causa che noi ci riserviamo di studiare.



*Isofenilnitrometano.* — Venne trasformato dapprima nel sale sodico del corrispondente acido nitronico e quindi per doppia decomposizione con nitrato d'argento, nel sale argentario, operando in presenza di ghiaccio. Si lavò con acqua, ed ancora umido, in presenza di ghiaccio e di etere, venne lasciato sino al domani. Il colore, dal bianco passa al grigio e successivamente al nero: il liquido acquoso e l'etere diventano giallognoli. Evaporato l'etere all'aria, si raccolse la massa sopra filtro e successivamente si estrasse ripetutamente con etere a caldo. Dall'etere si separa dapprima un prodotto poco solubile in questo solvente e che trovammo identico con un campione di  $\alpha$ -dinitrodifeniletano, che ci venne favorito dal prof. I. Schmidt.

Gr. 0,1026 di sostanza, diedero cc. 9,6 di azoto a 25° e 766 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_5$
N	10,52	10,30

Presenta in modo spiccato la reazione di Konowalow<sup>(1)</sup>.

Quando si è separato questo prodotto, per evaporazione dell'etere rimane un residuo costituito da due sostanze che si separano per mezzo di grandi quantità di etere petrolico; questo solvente scioglie lo *stilbene* e lascia indietro un composto che ha tutti i caratteri del  $\beta$ -dinitrodifeniletano, preparato la prima volta da I. Schmidt.

I. gr. 0,1600 di sostanza, diedero cc. 14,6 di azoto a 26° e 762 mm.

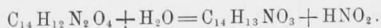
II. gr. 0,0911 " " " 8,5 " a 26° e 764 "

In cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_4$
	I	II	
N	10,15	10,53	10,30

Presenta la reazione di Konowalow.

La sua soluzione alcoolica, per trattamento con etilato sodico, a freddo, dà un liquido che non intorbida per aggiunta di acqua. Acidificando invece, si separa un prodotto che purificato dall'alcool si ottiene sotto forma di aghi incolori che fondono verso 125°. È stabile al permanganato e perciò non contiene doppi legami. Contemporaneamente si forma acido nitroso; molto probabilmente la sua formazione si potrà esprimere per mezzo dell'eguaglianza:



(1) Berliner Berichte, XXVIII (1895), pag. 1850.

Gr. 0,2093 di sostanza, diedero cc. 10,4 di azoto a 19° e 764 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_{13}NO_3$
N	5,74	5,75

La piccola quantità di prodotto che avevamo a nostra disposizione, non ci ha permesso di continuare lo studio; per mezzo di ulteriori esperienze, che eseguiremo nel prossimo anno accademico, ci riserbiamo di chiarire anche la struttura di questa sostanza.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

**Matematica.** — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di GIUDITTA GRAZIANI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

**Meccanica** — *Sul moto dei fletti vorticosi di forma qualunque.* Nota di L. S. DA RIOS, presentata dal Socio LEVI-CIVITA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.