

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Abbiamo così uno spostamento continuo solo nella posizione dell'orbita, spostamento che varia a seconda del verso della velocità del sistema, ed anche dal valore delle diverse costanti.

4°) *La velocità del sistema si consideri nulla*, sia cioè  $\lambda = \mu = v = 0$ . In questo caso si avvertono variazioni secolari solo nella longitudine del perielio, per la quale abbiamo

$$d\omega = \frac{f}{c_0^2 p} \left\{ \frac{2f(m_0^2 + m^2)}{h^2} - m_0 \right\} w.$$

Questa espressione dipende unicamente dal valore corrente della velocità della luce, e quindi dalla velocità di propagazione dell'attrazione. Nel caso di Mercurio in un secolo si ha  $d\omega = 14''{,}52$ .

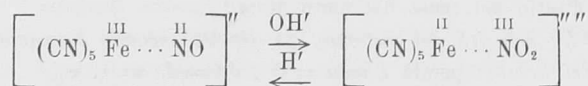
Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone* (1).  
Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio A. ANGELI.

La reazione cromatica del nitroprussiato con l'acetone in presenza di alcali venne proposta da Legal e Le Nobel (2) fino dal 1883. Questa reazione come era noto anche allora (3), non è affatto specifica per l'acetone: essa viene fornita con variazioni di colore più o meno spiccate non solo da altri chetoni e da aldeidi, ma anche da varie sostanze di natura diversa. Per opera di Belá v. Bittó (4) e del Denigès (5) la reazione venne studiata sistematicamente nei vari gruppi di composti.

La reazione si compie allorchè il nitroprussiato reagisce con la sostanza organica all'istante in cui si rende alcalina la soluzione: l'alcali in generale viene aggiunto al nitroprussiato dopo il composto organico o contemporaneamente ad esso.

Il meccanismo della reazione di Legal è tuttora incognito.

Il nitroprussiato, come venne stabilito dalle ricerche di K. A. Hoffmann (6) si trasforma in nitroferropentacianuro per azione degli alcali: reazione reversibile per opera degli acidi:



(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano.

(2) Jahresb. Fortschritte d. Chemie, 1883, pag. 1648.

(3) Weyl (reazione con la creatinina), Berichte, 1878, pag. 2175.

(4) Denigès, Bulletin (3), 15, pag. 1058; Bull. (3), 17, pag. 381.

(5) Bela v. Bittó, Liebig's Annalen, 267, pag. 372.

(6) K. A. Hoffmann, Liebig's Annalen, 312, pag. 1.

Come venne già osservato, e come confermano le esperienze che comunicherò più oltre, il nitritoferropentacianuro, il nitroprussiato cioè che ha subito l'azione degli alcali, non produce la reazione cromatica con l'acetone. Il composto colorato si produce allorché il nitroprussiato subisce l'azione degli alcali in presenza dell'acetone: la reazione cromatica avviene dunque prima che esso si trasformi nel nitritoferrocianuro di Hoffmann.

I chetoni che producono la reazione cromatica, come si deduce dai lavori degli autori su citati, sono tutti chetoni che contengono l'aggruppamento  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ , capaci cioè di generare isonitrosoderivati reagendo con l'acido nitroso od i nitriti alcoolici. A me sembrò che la reazione si dovesse alla formazione di un ione complesso, contenente, oltre l'aggruppamento  $\text{Fe}(\text{CN})_5$ , un prodotto di condensazione del gruppo NO del nitroprussiato con il chetone.

La colorazione dell'acetone scompare lentamente ed al colore rosso-aranciato succede il giallo: ho riconosciuto infatti che i sali colorati sono assai instabili.

Inoltre è noto che il prodotto finale della reazione è l'acquoferropentacianuro (<sup>1</sup>),  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Si doveva quindi ammettere, nell'ipotesi su emessa, che per scissione dell'ione complesso colorato si sarebbero dovuti liberare da esso dei composti azotati derivati dall'acetone e fra questi principalmente l'isonitrosoacetone, per le ragioni che discuterò in seguito.

Ho riconosciuto infatti che dai prodotti di scissione del sale colorato si può ricavare nettamente l'isonitrosochetone, e ho verificato che la sua formazione è contemporanea alla reazione cromatica.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Acetone.* — Facendo agire nitroprussiato nei rapporti di una molecola per una di acetone e due di soda, si ha una soluzione intensamente colorata in rosso-aranciato: questa soluzione lasciata a sè perde il suo colore gradatamente volgendo al giallo. Tale trasformazione si ottiene rapidamente a caldo a temperature da 30° a 40°.

I tentativi da me compiuti per isolare il sale rosso mi condussero a riconoscere che la reazione cromogena non procede in generale in modo completo: il sale colorato contiene quantità variabili di nitritoferrocianuro. L'azione degli alcali può generare due reazioni: quella di condensazione del nitroprussiato con l'acetone, e quella di semplice trasformazione in nitritocianuro. La formazione dei due prodotti diversi sarà necessariamente legata ai rapporti di velocità delle due reazioni.

Ho condotto la reazione in soluzioni di nitroprussiato sature, a 0°: con l'alcool si precipita poi dalla soluzione uno strato molto denso colorato in rosso. Il sale così precipitato venne lavato ripetutamente con alcool, sempre

(<sup>1</sup>) K. A. Hoffmann, loc. cit., pag. 12.

mantenendolo a 0°, infine venne deacquificato con alcool metilico e indi lavato con etere anidro. Venne posto subito nel vuoto su potassa e acido solforico: si presenta in polvere rosso-scura solubilissima in acqua, facilmente deliquescente: la soluzione ha la colorazione rossa caratteristica. Si decompone lentamente anche in essicatore. Con iodo e potassa fornisce iodoformio e perde il suo colore: decomposto, come esporrò in seguito, cede isonitrosoacetone. Esso contiene, come dissi, del nitritocianuro: la sua decomponibilità rese vani i tentativi fatti per purificarlo.

Tentai inoltre di isolare il sale violetto che si forma allorchè si acidifica con acido acetico, o altro acido debole, la soluzione del sale precedente. Dalla soluzione preparata nel modo anzidetto venne precipitato con l'alcool il sale rosso-oleoso. Ho poi acidificato con acido acetico, aggiungendo un lieve eccesso di acido, sul rapporto di una molecola per una di nitroprussiato impiegata: ottenni così la soluzione violetta, densa. Ma da essa si separa con difficoltà il sale colorato. Con l'alcool si precipita un lieve strato di soluzione oleosa, nera; essa venne lavata ripetutamente con alcool metilico anidro, per estrarre il nitroprussiato eventualmente presente, infine con etere assoluto. Ottenni così un sale rossastro che venne mantenuto fino a peso costante nel vuoto, come il sale precedente. Esso pure è solubilissimo in acqua, deliquescente, impartisce alla soluzione il colore rosso-violetto intenso, con alcali assume colore rosso-aranciato. Il rapporto tra ferro e sodio venne costantemente trovato di 1 Fe : 3 Na, ma la sua composizione non è costante: d'altra parte esso è facilmente decomponibile. Fornisce iodoformio con gli alcali e iodio: si decompone cedendo isonitrosoacetone.

Dirò infine che questo sale non separa iodo dall'ioduro potassico <sup>(1)</sup>, dà tutte le reazioni dei ferropentacianuri e non contiene nitroprussiato: con i solfuri alcalini produce una colorazione rosso-aranciata.

Già con l'acetofenone i sali colorati appaiono più stabili, e mi riservo di studiare in altri casi sali analoghi.

Le osservazioni seguenti illustrano ulteriormente la reazione dei chetoni col nitroprussiato:

1) A gr. 15 di nitroprussiato, disciolti in 60 cc. di acqua, raffreddando a 0°, vennero aggiunti cc. 30 di soda 4N e dopo cc. 5 di acetone: la soluzione presenta soltanto il colore giallo-aranciato del nitrosoferrocianuro. Essa venne versata rapidamente, subito dopo, in 60 cc. di acido solforico 2N, mantenendo tutto a 0° e con agitazione continua. La soluzione acidificata, che ha colore giallo verdastro, venne subito estratta con etere: l'etere non fornì affatto le reazioni dell'isonitrosoacetone, nè lasciò alcun residuo di questo prodotto.

III

<sup>(1)</sup> Questo carattere lo differenzia ancora dal sale  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , violetto, che inoltre a differenza del sale qui descritto è solubile in alcool metilico.

2) Alla stessa quantità di nitroprussiato in 60 cc. di acqua, e nelle identiche condizioni precedenti, vennero aggiunti prima i 5 ccm. di acetone e dopo i cc. 30 di soda: la soluzione mostra la colorazione rossa intensa. Ho acidificato immediatamente nella maniera precedente con 60 cc. di acido solforico 2N: la soluzione assunse il colore violetto caratteristico. Lo stesso volume di etere estrae in questo caso isonitrosoacetone, che svaporato lascia come residuo cristallino allo stato pressochè puro. Per avere una decomposizione completa ed apprezzare il rendimento totale della reazione, ho di nuovo alcalinizzato con soda ed ho riscaldato la soluzione per qualche minuto a 30°-40°. Scomparsa la colorazione rossa ho acidificato nuovamente ed estratto ancora con etere: ottenni così un rendimento totale di isonitrosoacetone del 40 % circa, rispetto alla quantità di NO impiegato come nitroprussiato.

Rendimento identico si ottenne anche estraendo, subito dopo aggiunta la soda, con etere la più gran parte dell'acetone rimasto inalterato. Decomponendo poi il liquido alcalino a 30°-40° e infine acidificando nel modo anzidetto.

Ciò venne verificato in prove diverse. Inoltre:

1') A 30. grammi di  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , nitritoferrrocianuro cristallizzato, disciolto in 60 cc. di acqua, vennero aggiunti ccm. 10 di acetone, e dopo gr. 4,5 di soda, raffreddando a 0°: il colore della soluzione rimane inalterato, e da essa l'alcool separa nitritoferrrocianuro inalterato, che ricristallizza; la massa del sale non contiene affatto isonitrosoacetone. Trattato, come venne su descritto, prima a caldo con alcali poi acidificato con acido solforico, rigenera nella più gran parte nitroprussiato e fornisce poco acido nitroso: estraendo il liquido stesso con etere non si ottenne isonitrosoacetone.

2') Invece aggiungendo, in condizioni eguali alle precedenti, ad una quantità equimolecolare di nitroprussiato (gr. 17 in 60 ccm. di acqua) i 10 cc. di acetone e dopo gr. 9 di soda, con alcool ho separato il sale rosso su descritto, che decomposto a 35° in presenza di alcali e poi acificato cede all'etere isonitrosoacetone, con rendimento analogo al precedente.

L'isonitrosoacetone, ottenuto nelle reazioni su descritte, venne riconosciuto in tutte le sue reazioni caratteristiche: venne ricristallizzato dal benzolo, o dall'etere ed etere petrolio. Fonde a 68°. L'analisi fornì i risultati seguenti:

gr. 0,1500 di sostanza fornirono cc. 20,6 di  $\text{N}_2$  a 754 mm. e a 15°.  
N trovato 16,14 % ; calcolato per  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  16,09 %.

*Acetofenone.* — Esperienze analoghe alle precedenti vennero condotte con l'acetofenone.

A gr. 15 di nitroprussiato in 50 di acqua vennero aggiunti gr. 6 di acetofenone e tanto alcool da portare il chetone in soluzione: raffreddando a 0° ho aggiunto poi cc. 30 di soda 4N: ottenni così una soluzione molto intensamente colorata in rosso viola. Ho estratto subito con etere l'acetofenone e rimasto inalterato e parte dell'alcool. La soluzione venne quindi decomposta nel modo su esposto per l'acetone a 35°-40°; dopo acidificazione con acido solforico diluito ho separato con etere l'isonitrosoacetofenone pressochè puro, con rendimento del 50 % circa.

L'isonitrosoacetofenone venne ricristallizzato dall'etere acetico. Fonde a 129°, in accordo con i dati della letteratura. L'analisi diede il risultato seguente:

gr. 0,1872 di sostanza fornirono cc. 15 di N<sub>2</sub> a 762 mm. e a 14°;  
N trovato 9,55 %; calcolato per C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N 9,40 %.

#### CONCLUSIONE.

Le esperienze che ho descritto dimostrano la formazione degli isonitrosochetoni contemporaneamente allo stabilirsi della colorazione di Legal, e che nei sali colorati che ho isolato, per quanto impuri, vi è contenuto un aggruppamento che può fornire l'isonitrosochetone.

La regola su ricordata cui pervennero tanto Belá v. Bittó<sup>(1)</sup> come Denigés<sup>(2)</sup> è che tutti i chetoni e le aldeidi<sup>(3)</sup> aventi almeno un'aggruppamento —CO—CH<sub>n</sub>— danno la reazione col nitroprussiato; ricordo che l'acetilacetone (CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>) manifesta al massimo grado la reazione: è dieci volte più sensibile di quella dell'acetone<sup>(4)</sup>.

La rapidità con cui il nitroprussiato reagisce con i chetoni, aventi idrogeno mobile unito a carbonio, trova un riscontro nella facilità con cui molti di essi reagiscono con l'acido nitroso o con i nitriti alcoolici per produrre gl'isonitrosoderivati ( $\text{>C=NOH}$ ) nell'avidità con cui essi assorbono l'ossido di azoto NO in presenza di alcoolato od anche alcali, per formare le cosiddette isonitramine<sup>(5)</sup> ( $\text{>C-N}_2\text{O}_2\text{H}$ ).

<sup>(1)</sup> loc. cit., pag. 377.

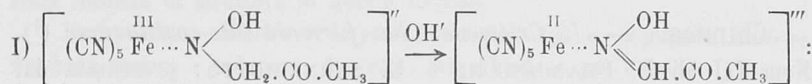
<sup>(2)</sup> Bull. (3), 15, pag. 1060.

<sup>(3)</sup> Secondo Belá v. Bittó (loc. cit.) si avrebbero due eccezioni nelle aldeidi aromatiche, nel senso che fornirebbero la reazione l'aldeide anisica e quella cuminica. Non ho sperimentato con la cuminica, ma con l'anisialeide non sono riuscito ad avere le reazioni col nitroprussiato, in soluzione acquosa come in alcool etilico e metilico.

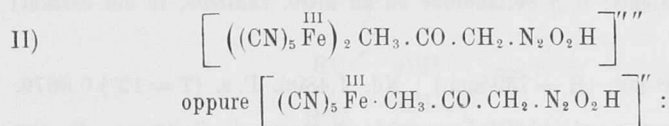
<sup>(4)</sup> Denigés, loc. cit.

<sup>(5)</sup> Traube, Liebig's Annalen, 300, pag. 83.

Si debbono prendere in considerazione due possibilità per la formazione e la struttura dell'ione complesso colorato.



in questo schema il nitroprussiato reagirebbe dapprima come un nitrosoderivato e poi il ferro, riducendosi a ferroso nel mezzo alcalino, ossiderebbe l'azoto a trivalente costituendosi così l'aggruppamento ossimico (1).



in questo caso l'NO reagirebbe come l'ossido di azoto libero, concorrendo cioè alla formazione dell'aggruppamento di una isonitramina (2).

Entrambe queste ipotesi spiegherebbero la formazione dell'isonitrosacetone: la prima per scissione diretta dell'ione complesso, la seconda per scissione dell'isonitramina. Le isonitramine sono in molti casi facilmente decomponibili in mezzo acido; possono scindersi in protossido d'azoto e isonitrosoderivati (3).

Come è noto la colorazione rossa dell'acetone passa al violetto per aggiunta di acido debole organico od inorganico (4), od anche per forte diluizione con acqua: questo cambiamento si può spiegare nelle formole premesse con la salificazione in mezzo alcalino dell'idrogeno dell'aggruppamento azotato.

I risultati da me ottenuti finora non permettono di decidere fra le due ipotesi, ma occorrerà estendere le ricerche a sali analoghi più stabili.

Mi riservo di ritornare su gli argomenti che ho trattato.

(1) I sali ferrosi complessi delle diossime studiati da Tschugaeff (Zeit. anorg. Chemie, 46, 158), sono colorati intensamente, in soluzione, in rosso-porpora o rosso-violetto. Io ho osservato sali ferrosi dell'isonitrosoacetone e dell'isonitrosoacetofenone pure intensamente colorati.

(2) Nell'acetone, per azione del NO libero, la reazione non venne però finora arrestata ad una isonitramina  $\text{CN}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \text{O}_2 \text{H}$ : si giunse alla  $\text{CH}_2(\text{N}_2 \text{O}_2 \text{H})_2$  con scissione della catena dell'acetone (Traube, loc. cit.). L'isonitramina acetonica non può escludersi almeno come termine di passaggio.

(3) Traube, loc. cit., pagg. 89 e 127. Potrebbe anche avvenire una scissione della isonitramina, con formazione d'isonitrosoderivato, per l'azione ossidante del cianuro ferriaco in mezzo alcalino.

(4) Belá v. Bittó, loc. cit.