

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

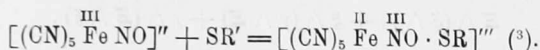
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con la solfourea* ⁽¹⁾. Nota di LIVIO CAMBI, presentata del Socio A. ANGELI.

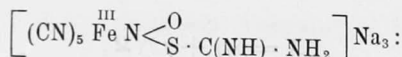
Ho precedentemente dimostrato ⁽²⁾ che la reazione cromatica che diversi chetoni danno col nitroprussiato è dovuta alla formazione di uno ione complesso contenente l'aggruppamento del nitrosochetone. Ha luogo cioè una condensazione, fra il nitrosogruppo del prussiato ed il chetone, analoga a quella dei nitriti alcoolici o dei nitrosoderivati, in mezzo alcalino, con composti ad atomi di idrogeno mobile.

Delle reazioni cromatiche del nitroprussiato rimane ancora oscura quella con i solfuri o con alcuni mercapturi alcalini. È probabile che essa sia pure dovuta ad una condensazione del tipo



Occupandomi di questa reazione, ho creduto opportuno di soffermarmi su l'unico sale finora descritto come contenente l'aggruppamento cromatico del nitroprussiato con i solfuri, cioè sul sale ottenuto da K. A. Hofmann facendo reagire la tiourea col nitroprussiato ⁽⁴⁾.

Questo autore attribuiva al composto (rosso-violetto) la formula



cioè supponeva un aggruppamento derivante dalla semplice addizione della solfourea, nella forma $\text{HS} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, al gruppo NO del prussiato.

Se realmente il sale di Hofmann avesse avuto stretta relazione con i sali colorati che il nitroprussiato dà con i solfuri ⁽⁵⁾, le sue scissioni, poco

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore in Milano.

⁽²⁾ Rendiconti R. Acc. Lincei, XXI (1913), 1° sem., pag. 376; XXIII (1914), 1° sem., pag. 812.

⁽³⁾ Ricorderò che H. S. Tasker e H. O. Jones (Journ. chem. soc. 95 (1909), pag. 1916), osservarono composti, estremamente labili, intensamente colorati, facendo reagire il cloruro di nitrosile su alcuni mercaptani e mercapturi, ai quali spetta probabilmente la formola $\text{RS} \cdot \text{NO}$: essi si scindono in biossido d'azoto e bisolfuro.

⁽⁴⁾ Liebig's Annalen, 311 (1900), pag. 28.

⁽⁵⁾ Hofmann, a questo proposito, si esprimeva (loc. cit., pag. 28): « Nun ist es mir aber gelungen mit Thioharnstoff einen prachtvoll gefärbten Körper rein zu erhalten, der zweifellos mit den aus Schwefelalkali und Nitroprussianatrium entstehenden, violett gefärbten Stoffen nahe verwandt ist... ».

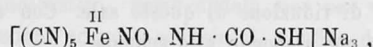
indagate dall'autore, avrebbero presentato notevole interesse; e ne intrapresi lo studio. Fui così condotto a dover modificare profondamente la formula e la struttura del sale in quistione.

Già, in primo luogo, la determinazione d'azoto (su cui non si hanno dati nella citata Nota di Hofmann) mi condusse al rapporto 1Fe:7N in luogo di 1Fe:8N, come esige la formola suesposta. Questo fatto richiamava l'osservazione, già da me compiuta, che nella sintesi si sviluppano quantità rilevanti d'azoto.

È noto, d'altra parte, che i nitriti alcalini in mezzo acido, per acido debole, trasformano la solfoarea in ac. solfocianico con sviluppo quantitativo d'azoto (1):



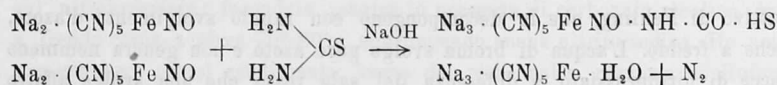
Pervenni da ciò all'ipotesi che nella formazione del sale colorato non reagisse, col gruppo NO del prussiato, l'atomo di solfo della tiourea, ma invece reagissero i due aggruppamenti aminici dell'urea stessa: che il sale di Hofmann avesse la struttura (2)



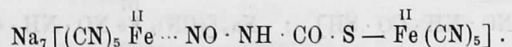
contenesse cioè l'aggruppamento dell'acido nitrosotiocarbamico.

L'ipotesi ricevette una conferma da quanto andrò esponendo.

Secondo la formola proposta dovevano reagire due molecole di nitroprussiato con la solfoarea, nella sintesi del sale:



Nella reazione di Hofmann si forma infatti in quantità rilevante l'acquoferrocianuro (3). Di più, facendo reagire col nitroprussiato la solfoarea in soluzione di alcool metilico in presenza di un eccesso di alcoolato sodico, ottenni un sale giallo-aranciato, che contiene indubbiamente un residuo della tiourea per due atomi di ferro, cui spetta con ogni probabilità la formola



Questo sale si scinde in soluzione acquosa, decomponendosi, e genera il sale rosso di Hofmann.

(1) E. A. Werner, Journ. chem. soc. 101 (1912), pag. 2180; 103 (1913), pag. 1221.

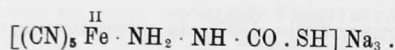
(2) Indico schematicamente l'ac. nitrosotiocarbamico con ON · NH · CO · SH: non intendo con ciò escludere che possano intervenire nello ione complesso forme tautomere, ad es.: CO(SH)N: NOH; C(N · NO)SH · OH.

(3) Hofmann, loc. cit., pag. 32.

In seguito, facendo agire la soda su una soluzione acquoso-metilalcolica del sale rosso, ho ottenuto un nuovo sale giallo-aranciato bruno, avente la composizione $\text{Na}_5 [(\text{CN})_5 \text{Fe NO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{S}]$. Cioè si aveva una salificazione dell'acido nitrosiocarbamico, da me ammesso nel sale complesso. Il nuovo sale, appena preparato, si scinde in soluzione acquosa idrolizzandosi nel sale primitivo. Invece, mantenuto a lungo nel vuoto, si scinde in parte, a contatto con l'acqua, con sviluppo d'azoto: ricorda in ciò il comportamento del sale $\text{ON} \cdot \text{NK} \cdot \text{CO} \cdot \text{OK}$ (¹), che allo stato secco si decompone violentemente con l'acqua.

Inoltre, con i sali d'argento, con i sali mercurici, il sale rosso si scinde a caldo rapidamente, svolgendo biossido di azoto, nel rapporto $1\text{NO} : 1\text{Fe}$: questa reazione richiama le scissioni di diversi nitrosoderivati (²). Anche il sale ottenuto dalla solfoarea in soluzione metilalcolica, in condizioni analoghe, svolge biossido di azoto nel rapporto $0,5\text{NO} : 1\text{Fe}$, in accordo con la formola su citata.

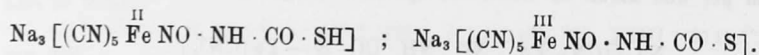
Ma la conferma definitiva che i due atomi di azoto dell'aggruppamento nitrosato del sale rosso sono effettivamente congiunti fra loro, è data dai caratteri del prodotto di riduzione di questo sale. Con amalgama di sodio ottenni un sale giallo che risponde allo schema



In esso l'aggruppamento, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} -$, dell'idrazina, viene dimostrato dall'azione dei sali mercurici, dell'ossido mercurico, dei sali d'argento, del reattivo di Fehling, che lo decompongono con rapido svolgimento d'azoto, anche a freddo. L'acqua di bromo svolge pure azoto e non genera nemmeno tracce di nitroprussiato, a differenza del sale rosso che non svolge affatto gas e genera nitroprussiato.

La riduzione adunque, analogamente a quanto si compie nei nitrosouretani, trasforma in idrazide il nitrosocomposto rosso.

Poteva aversi infine il dubbio che il sale rosso non fosse ferroso, ma ferrico, come ammetteva Hofmann; potevano discutersi le due formole



(¹) Thiele, Liebig's Annalen, 288 (1895), 310.

(²) Probabilmente sotto l'azione decomponente del sale d'argento o di mercurio lo ione complesso si scinde e il gruppo dell'ac. nitrosocarbamico reagisce idrolizzandosi, come una nitrosoammina: $\text{ON} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH} \rightarrow \text{NHO}_2 + \text{HCNS}$. L'ac. nitroso nel caso attuale non può liberarsi essendo presente un aggruppamento ferroso che tende a ridurlo ad NO.

Richiamo che in parte il nitrosouretano può scindersi in ac. nitroso e uretano (Thiele e Dent, Ann., 302, 247), e che la nitrosoguanidina si idrolizza analogamente (Thiele, Ann. 273, 133).

Hofmann si basava unicamente sulla reazione con cloruro ferrico, con cui si ha una colorazione o un precipitato verdastro. Ho osservato però un comportamento simile nei ferrocianuri contenenti nitrosochetone, che sono pure intensamente colorati. Il comportamento succitato con gli alcali è in accordo con la formola ferrosa; e d'altra parte il sale rosso non possiede caratteri di ferricianuro.

Infine ricorderò che, come i nitrosochetoni e le diossime, anche i nitrosoderivati della carbamide danno sali ferrosi colorati intensamente: la nitrosoguanidina dà, con i sali ferrosi, un complesso dal colore rosso-porpora. Tutto ciò avvalorava la mia ipotesi che al sale di Hofmann spettava la forma ferrosa.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione della tiourea con nitroprussiato in soluzione acquosa.

Il sale di Hofmann venne dapprima preparato seguendo le indicazioni di questo autore: facendo cioè reagire un forte eccesso di solfourea sul nitroprussiato in soluzione molto concentrata, a freddo (5°). Venne pure isolato seguendo le sue indicazioni: purificandolo cioè per via di ripetute precipitazioni dalle soluzioni acquose con alcool, e infine disciogliendolo in alcool metilico acquoso e riprecipitandolo con etere.

Il sale presenta tutti i caratteri descritti dall'autore: è una polvere rosso scura, molto deliquescente, solubilissima in acqua. Le soluzioni hanno un'intensa colorazione rosso-violetta.

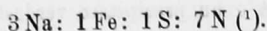
Ho sperimentato anche in condizioni diverse l'azione della solfourea sul nitroprussiato: facendola reagire in presenza di carbonato alcalino, tanto a freddo come a circa 70°-80°; aggiungendo anche nitrito sodico. Ho notato sempre però scarsi rendimenti, come del resto nella reazione di Hofmann (rispetto al nitroprussiato impiegato). La formazione del sale è sempre accompagnata da effervescenza per svolgimento d'azoto.

Le analisi seguenti si riferiscono le I al sale preparato col metodo di Hofmann, le altre al sale ottenuto con le varianti su accennate. Riporto anche per confronto le analisi che si trovano nella Nota di quell'autore.

	Hofmann	Trovato				Calcolato per Na ₃ [(CN) ₅ FeNO·NH·CO·SH] (*)
		Cambi				
		I	II	III	IV	
Na	19.49 %	19.02	18.88	19.91	—	19.12 %
Fe	15.17	14.86	15.22	15.46	15.83	15.47
N	—	25.93	—	26.62	27.94	27.16
S	9.01	—	—	—	8.96	8.88

(*) La formola di Hofmann risponde a percentuali di sodio, ferro e solfo, assai vicine a quella della mia formola.

Dal complesso di queste analisi si rileva il rapporto costante



La determinazione d'azoto venne compiuta usando il metodo solito, impiegando in questo caso acido carbonico secco e freddo proveniente da un Kipp.

Azione degli alcali. — In soluzione acquosa, soltanto impiegando forte eccesso di alcali concentrato si può notare un passaggio di colore dal rosso violetto del sale di Hofmann all'aranciato. Il prodotto di salificazione completa venne isolato versando in una soluzione di alcoolato metilico sodico, in eccesso, la soluzione acquosa concentrata del sale rosso: precipitò oleoso il sale giallo-scuro, che, lavato con alcool metilico assoluto e seccato nel vuoto a peso costante, aveva la composizione

	Trovato	Calcolato per $\text{Na}_3[(\text{CN})_5\text{FeNO}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{S}]$
Na	27.91 %	28.40
Fe	13.67	13.80

Il sale, deliquescente, appena preparato si discioglie in acqua idrolizzandosi, come dissì, e assumendo il colore rosso-violetto; in soluzioni concentrate è rosso-aranciato. Dopo essere stato per molti giorni nel vuoto, si discioglieva in acqua con riscaldamento e decomponendosi in parte con sviluppo di azoto.

Scissioni a biossido di azoto. — Il sale rosso-violetto, con i sali d'argento, dà prima un precipitato rossastro che a caldo si decompone rapidamente, svolgendo biossido di azoto. La reazione venne condotta in un apparecchio Schulze-Tiemann in cui venne posto dapprima solfato d'argento in eccesso e infine il nitrososale; ebbi il risultato

	Trovato	Calcolato per $\text{Na}_3[(\text{CN})_5\text{FeNO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}]$
NO	7.44 %	8.31 %

Il rapporto tra ferro ed NO nel sale adoperato in questa determinazione risulta 1Fe: 0.93 NO.

Una reazione analoga è fornita dall'ossido mercurico e dai sali mercurici; in diverse determinazioni, eseguite con lo stesso metodo delle precedenti, ottenni in media il rapporto 1Fe: 0.85 NO.

Queste decomposizioni ricordano, l'unica decomposizione descritta da Hofmann: quella dovuta all'acqua di bromo. Con questo reattivo il sale

(¹) Hofmann (pag. 29) cita un fatto che può accordarsi con la mia formola. Nota che a 110° il suo sale perde il 4.84 % del suo peso, *pur conservando il colore vivo in soluzione acquosa*. Sembra, quindi, che l'aggruppamento nitrosato tenda a scindersi ($\text{NO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SH} \rightleftharpoons \text{NO}\cdot\text{NCS} + \text{H}_2\text{O}$): infatti nella mia formola si calcola 4.99 % di acqua.

rosso si decompone generando nitroprussiato, mentre l'aggruppamento NCS si ossida producendo acido solforico, come ho notato.

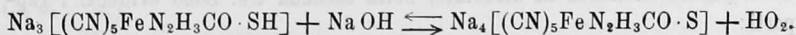
Riduzione con amalgama di sodio. — Ad una soluzione concentrata del sale rosso, raffreddata a 0°, venne aggiunto in piccole porzioni amalgama di sodio semifluida, mantenendo il tutto in viva agitazione. Il colore rosso-violetto lentamente scompare per dar luogo ad una colorazione giallo-oro intensa. Ho impiegato, per ogni atomo di ferro del nitrososale, circa otto atomi di sodio.

Il nuovo sale formatosi venne separato in forma oleosa con alcool, e venne purificato ridisciogliendolo in acqua e riprecipitandolo con alcool. Si separa sempre oleoso, di colore giallo-scuro; non mostra tendenza ad assumere stato cristallino. Lavato ripetutamente, con alcool assoluto, venne seccato nel vuoto a peso costante. Si presenta in granuli giallo-verdi, deliquescente, solubilissimo in acqua.

L'analisi delle diverse preparazioni diede il risultato seguente:

	Trovato		Calcolato per	
	I	II	Na ₃ [(CN) ₅ FeNH ₂ NH·CO·SH] ; Na ₄ [(CN) ₅ FeNH ₂ NH·COS]	
Na	20.76 %	22.19	19.89 %	24.86
Fe	16.20	15.41	16.09	15.10
N	27.34	26.62	28.29	26.50
S	—	9.32	9.24	8.66

Nei due prodotti analizzati, mentre i rapporti tra ferro e sodio variano da 3Na:1Fe a 3.5Na:1Fe, rimangono invece costanti i rapporti 1Fe:7N:1S; il che giustifica la struttura da me data allo ione complesso. La variazione dei rapporti sodio-ferro si può spiegare pensando che in soluzione acquosa, da cui venne precipitato il sale con alcool, vi era un eccesso di di alcali e che si aveva probabilmente l'equilibrio:



Tale equilibrio sarà certamente influenzato dalle condizioni di concentrazione variabili, specie nella purificazione.

Il sale ridotto è assai alterabile: in soluzione acquosa assorbe ossigeno e da prima si colora in violaceo, infine assume colore verdastro con profonda decomposizione, per separazione anche di ossido ferrico.

Ossidato con acqua di bromo, assume colore violetto, poi si decompone svolgendo rapidamente azoto e decolorandosi⁽¹⁾. Così pure, come dissi, si decompone con i sali mercurici, d'argento, con l'ossido rameico in soluzione

(¹) Con acqua di bromo a caldo, ottenni uno sviluppo d'azoto rispondente a 1Fe:2.2N.

alcalina. Con ossido mercurico i due prodotti su analizzati diedero i risultati seguenti:

	Trovato		Calcolato per	
	i	ii	$\text{Na}_3[(\text{CN})_5\text{FeN}_2\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{SH}]$	$\text{Na}_4[(\text{CN})_5\text{FeN}_2\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{S}]$
N	7.54 %	7.38	8.07	7.56

L'aggruppamento dell'idrazina è messo in evidenza, rispondendo entrambe le determinazioni rispettivamente ad 1Fe:1N₂.

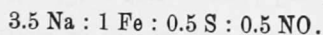
Reazione della tiourea con nitroprussiato in alcool metilico.

Venne seguito il metodo già da me descritto per la reazione dei chetoni (¹). Alla soluzione alcoolica di nitroprussiato venne aggiunta la solfoarea e quindi alcoolato sodico. La reazione procede lentamente: il liquido si colora in rosso scuro, e si separa lentamente il sale sotto forma di polvere oera-scura; contemporaneamente si ha un lento sviluppo d'azoto. Dopo qualche giorno, il sale venne raccolto su filtro, in atmosfera secca, lavato ripetutamente con alcool metilico, e infine con etere.

Mantenuto nel vuoto su ac. solforico a peso costante aveva la composizione seguente:

	Trovato		Calcolato
	i	ii	$\text{Na}_7\{[(\text{CN})_5\text{Fe}]_2\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}\}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Na	24.31 %	23.76	24.51
Fe	16.20	16.50	17.00
N	—	25.48	25.69
S	—	5.27	4.88
NO	4.29	—	4.56

Le analisi si riferiscono a prodotti ottenuti in due diverse preparazioni: nella prima vennero aggiunte, per una molecola di solfoarea e nitroprussiato, circa quattro molecole di alcoolato, nella seconda tre. Sono evidenti i rapporti:



La determinazione del biossido di azoto venne compiuta come la precedente del sale rosso, avendo questo nuovo sale lo stesso comportamento del primo rispetto ai sali d'argento e di mercurio.

Il sale è deliquescente; la soluzione acquosa ha colore aranciato scuro; la soluzione, lasciata a sè, lentamente si colora in rosso-violetto. A caldo si scinde in ossido ferrico, ferrocianuro e nel sale rosso di Hofmann: nella soluzione, intensamente colorata in rosso-violetto, si riconosce il sale di Hof-

(¹) loc. cit.

mann in tutte le sue proprietà. Infine il sale aranciato, con acqua di bromo, genera nitroprussiato e ferricianuro.

Chiudendo noterò che, pur non essendo finora noti gli acidi $\text{NO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$ e $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$ i cui aggruppamenti ho ammessi nei sali complessi che ho studiati, sono noti i corrispondenti ossigenati: l'acido del sale di Thiele $\text{NO} \cdot \text{NK} \cdot \text{CO} \cdot \text{OK}$, e l'acido idrazincarbonico $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ del quale conosciamo anche un derivato solforato; la tiosemicarbazide $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$.

Matematica. — *Sui gruppi di sostituzioni che operano su infiniti elementi.* Nota di GIULIO ANDREOLI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Scopo di questa breve Nota è di presentare a codesta illustre Accademia alcuni risultati da me ottenuti sui gruppi di sostituzioni operanti su infiniti elementi, e sulle loro applicazioni. La teoria svolta presenta relazioni con quella degli insiemi e con quella dei gruppi del Lie. Tralascio per ora di accennarne le applicazioni (¹).

2. Chiameremo sostituzione l'operazione che da qualunque elemento α d'un certo insieme ci fa passare ad un elemento a dello stesso insieme; con la condizione che, se $\alpha \neq \beta$, sia anche $a \neq b$; le definizioni di prodotto, potenza, commutatività restano invariate.

Esistono sostituzioni che non ammettono l'inversa: come la sostituzione che operando sull'insieme numerabile $a_1 a_2 a_3 \dots$ muta a_1 in a_2 , ... a_n in a_{n+1} .

Il concetto di sostituzione ciclica ordinaria si scinde in tre, nel nostro caso:

1°) *cicli*: sostituzioni che permutano n lettere secondo lo schema $(a_1 a_2 \dots a_n)$;

2°) *cicli infiniti chiusi, o anelli*: sostituzioni operanti su una infinità (necessariamente numerabile) di elementi secondo lo schema

$$\left(\begin{array}{cccc} \dots & a_{-1} & a_0 & a_1 & a_2 & \dots \\ \dots & a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & \dots \end{array} \right),$$

e che segneremo $(\infty \dots a_{-1} a_0 a_1 a_2 \dots \infty)$; ammettono l'inversa;

3°) *cicli infiniti aperti, o catene*: operano secondo lo schema

$$\left(\begin{array}{ccc} a_1 & a_2 & \dots \\ a_2 & a_3 & \dots \end{array} \right);$$

li segneremo $(a_1 a_2 \dots \infty)$; non ammettono sostituzione inversa.

(¹) Le svolgerò in una prossima Nota.