# ATTI

DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

### RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2º SEMESTRE.



 ${\rm R} \,\, O \,\, M \,\, A$  tipografia della R. accademia dei lincei

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

detta inclinazione, resta spiegata l'influenza della magnetizzazione circolare nel detector magneto-elastico.

2º Tenendo magnetizzato circolarmente il filo di ferro con corrente che non lo riscaldi sensibilmente e costruendo il ciclo d'isteresi magnetica per torsione, entro determinati limiti, l'area di esso ciclo è relativamente grande, e l'inclinazione della curva che la limita è grande per gli angoli di torsione, piccola per quelli di detorsione. Aumentando l'intensità della corrente magnetizzante, detta area va diminuendo, ed esiste una corrente per la quale i due rami del ciclo quasi coincidono assumendo un andamento pressochè rettilineo. Anche in questo caso il filo è sensibile alle onde e la sensibilità si mantiene quasi costante lungo tutto il percorso. È da osservare però che per correnti molto intense lo studio dei cicli d'isteresi si complica, in quanto entra in giuoco il riscaldamento del filo di ferro.

3º La sensibilità d'un filo di ferro magnetizzato circolarmente, quale rivelatore di onde elettriche, dipende anche dalla tensione a cui esso è sottoposto; e precisamente col crescere del peso tensore, prima cresce, raggiunge un massimo e poi diminuisce.

Cristallografia. — Studio cristallografico di alcuni sali doppi dell'idrazina (1). Nota del dott. Francesco Ranfaldi, presentata dal Socio G. Struever.

Sali doppì di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

Il prof. A. Ferratini ed il dott. A. Laganà ottennero (2) questi due sali, i quali derivano l'uno dall'altro e dal colore in cui cristallizzano furono fra loro distinti in sale azzurro e sale verde.

Sale doppio azzurro di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

#### CuCl2 . 2N2H5Cl . 2H2O .

Si ebbe dopo lunga esposizione all'aria dalle acque madri concentrate a moderata temperatura e provenienti dall'azione diretta del cloruro rameoso sulla soluzione acquosa del cloridrato di idrazina. Si ottenne pure, assieme ad altri prodotti, per azione diretta del cloruro rameico sul cloridrato di idrazina.

Fonde, con decomposizione, a 87°-88°.

- (1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Messina.
- (\*) A. Ferratini ed A. Laganà, Su alcuni sali doppi dell'idrazina. Messina (tipografia Toscano, agosto 1904).

Sistema cristallino: monoclino

$$a:b:c=1,26546:1:1,85623$$
  
 $\beta=67^{\circ}.17'.49''.$ 

Forme osservate:

$$\{001\}$$
,  $\{101\}$ ,  $\{\bar{3}01\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{4}49\}$ ,  $\{\bar{8}89\}$ 

#### Combinazioni osservate:

1ª  $\{001\}$  ,  $\{101\}$  ,  $\{110\}$  ,  $\{\bar{4}49\}$  rarissima

 $2^a$   $\{001\}$  ,  $\{101\}$  ,  $\{110\}$  ,  $\{\bar{4}49\}$  ,  $\{\bar{3}01\}$  solo in alcuni cristalli

 $3^{a}$   $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\overline{4}49\}$ ,  $\{\overline{3}01\}$ ,  $\{\overline{8}89\}$  (v. fig. 1).

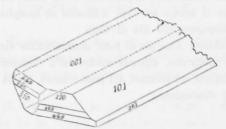


Fig. 1

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze
		Limiti	Medie	Carcolati	esp. — calc.
(001): (110)	12	75°.22′— 75°.36′	75°.27′ 1/2		ngeo <u>u</u> në
(110): (101)	5	54. 11 - 54. 42	54. 23	_	_
(110): (110)	3	81. 3 — 81. 16	81. 10		_
$(110): (\bar{4}49)$	5	70. 33 - 70. 47	70. 41 1/2	70°.41′ ³/4	- 0'1/
$(110): (\bar{8}89)$	2	73. 32 — 73. 43	73. 37 1/2	73. 47 3/4	- 10 <sup>1</sup> /
(110): (889)	6	28. 35 — 29. »	28. 47 1/2	28. 54 1/4	6 s/
(110): (301)	6	50. 36 50. 47	50. 40	50. 39	1 ,
(301): (889)	2	56. 27 — 56. 39	56. 33	56. 38 1/2	- 5 <sup>1</sup> /
(889): (101)	2	77. 45 — 77. 59	77. 52	78 10 1/4	- 18 <sup>1</sup> /
(889): (889)	2	80. 40 — 80. 53	80. 46 1/1	81. 3 1/2	- 17
(889): (449)	6	$23. \ 3 - \ 23. \ 35$	23. 17 1/2	23. 17 1/4	0 1/
$(449): (\bar{4}19)$	2	102. 37 — 102. 42	102. 39 1/2	103. 11 1/2	- 32
$(44\bar{9}):(30\bar{1})$	3	67. 35 - 67. 46	67. 40	67. 39 1/4	0 "/
(301): (101)	10	39, 20 - 39, 33	39. 25 1/4	39. 24 1/2	0 3/
(101): (001)	11	40. 34 — 40. 52	40. 43 %/4	40. 49 3/4	- 6
$(101): (\bar{4}49)$	1	_	81. 57	81. 52 3/4	4 1/

I cristallini si presentano costantemente terminati da una sola estremità, perchè impiantati, con disposizione radiale, attorno ad un solo centro di cristallizzazione.

Essi sono sempre allungati nel senso dell'asse [010], ed alquanto schiacciati secondo  $\langle 001 \rangle$ , essendo ognora questa la forma predominante su tutte le terminali e sulle altre della zona [010], nella quale abbastanza sviluppata si presenta la  $\langle 101 \rangle$ , mentre la  $\langle 301 \rangle$ , che qualche volta è rappresentata da una sola faccia, mostrasi sempre subordinata alla  $\langle 101 \rangle$ , e spesse volte tanto ristretta, che al goniometro si scorge come una sottilissima lista brillante, non riflettente immagini. Delle forme terminali prevale sempre la  $\langle 110 \rangle$ , seguita dalla  $\langle 449 \rangle$  e  $\langle 889 \rangle$ , le quali qualche volta sono pressochè egualmente sviluppate, in qualche rarissimo caso la seconda predomina sulla prima, ma il più delle volte ne è subordinata e spesso tanto ristretta da non riflettere immagine di sorta.

Tutte le facce si presentano piane e splendenti e, in generale, riflettono immagini semplici, più o meno nette, ad eccezione di quelle del pinacoide \001\{, le quali talora per diedria riflettono due immagini la cui distanza non supera quasi mai i 20'.

Sfaldatura facile e perfettissima secondo 3211.

I cristalli, appena preparati, sono di un bel colore azzurro, a splendore vitreo e trasparenti, però, in contatto dell'aria, dopo qualche giorno perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza, gli spigoli si arrotondano, le facce diventano scabre ed assumono definitivamente un colore bruno, su cui persistono, per alcuni giorni, delle macchie di colore verde-pistacchio.

Sale doppio verde di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

CuCl<sub>2</sub>. N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl. ½H<sub>2</sub>O.

Si ottiene (¹) lasciando decomporre lentamente, durante molti giorni, il sale doppio azzurro, entro le proprie acque madri. Si svolge azoto ed a poco a poco si formano cristalli verdi, che, a cristallizzazione bene avviata, si separano con pinzette dal rimanente composto azzurro.

Punto di fusione, con decomposizione, 149°-150°.

Sistema cristallino: trimetrico, emiedrico a facce inclinate

a:b:c=1,20272:1:2,53515.

Forme osservate:

 $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{110\}$ ,  $x\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 

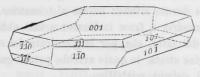


Fig. 2.

Combinazione unica:  $\}001\{$  ,  $\}101\{$  ,  $\}110\{$  , x  $\}\bar{1}\bar{1}\bar{1}\{$  (v. fig. 2).

(1) A. Ferratini ed A Laganà, loc. cit.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze
	1.	Limiti	Medie	Carcorati	esp. — calc.
operation and the second	i	mong delicities (V. 2003)	1100 21	BIDER STORIE	
$(110):(\bar{1}10)$	2	79°. 26′ — 79°.32′	79° 29′	THE PERSON NAMED IN	-sig also and
(110): (101)	6	54. 32 - 54 50	54. 43	minute in	
$(110):(11\bar{1})$	2	16. 45 — 16. 52	16. 48 1/2	160.52' 1/.	- 4'
$(11\bar{1}):(10\bar{1})$	3	46, 50 - 47, 40	47. 18	47. 22 3/4	- 4 3/4
(101): (001)	4	64, 21 - 64, 51	64, 36	64. 37 1/4	- 1 1/4
$(101):(11\bar{1})$	1	alled the -best and	64. 40	64, 38 1/4	1 3/4

Tutte le forme presentano facce pressochè equidimensionali, perciò i cristalli sono abbastanza regolari, alquanto allungati nel senso dell'asse [010] e schiacciati secondo \001\{\text{ pinacoide largamente predominante su tutte le altre forme e seguito, in ordine decrescente, dai prismi \\110\{\text{ e }\}101\{\text{. La }\}111\{\text{ si è presentata sempre nella forma tetraedrica, per cui ho dovuto ammettere che la sostanza è dotata di emiedria a facce inclinate. Questa forma è ognora subordinata al prisma \\110\{\text{ e spesso si mostra con facce assai ristrette.}\}

In quanto alla perfezione delle facce si notò che queste in generale splendono poco e riflettono immagini deboli, a contorni poco decisi.

Sfaldatura perfetta secondo 1110 .

I cristalli sono di colore verde-smeraldo, a splendore vitreo e trasparenti, se preparati di fresco, ma lasciati in contatto dell'aria, dopo alcuni giorni perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza ed assumono un colore verde-pistacchio.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta 1 a (010). Le osservazioni fatte sui cristalli del sale verde non lasciano alcun dubbio sulla designazione del sistema cristallino; non è così per i cristalli del sale azzurro. Difatti, come può rilevarsi dal quadro di questo sale, i valori angolari trovati sugli spigoli delle forme \301\{\}101\{\}e\\101\}\\3001\{\}sono abbastanza vicini, giacchè la loro differenza si mantiene sempre al di sotto di 1° 1/2; d'altra parte, essendo tutti gli individui impiantati, riuscì impossibile rilevare la disposizione delle facce terminali delle due estremità; perciò si potrebbe obbiettare, se anzichè assegnare i cristalli al tipo monoclino, non si avrebbe dovuto riferirli invece al trimetrico, ammettendo come pel sale verde, un'emiedria a facce inclinate; e tale obbiezione sarebbe ancora più avvalorata dal fatto, che, per la piccolezza dei cristalli, non si potè tentare alcuna indagine ottica, la quale avrebbe potuto guidarci con sicurezza alla designazione del sistema cristallino.

Pertanto credo opportuno esporre in base a quali considerazioni ho classificato i cristalli del sale azzurro.

Anzitutto sopra sei individui misurati ho trovato per gli spigoli suddetti i seguenti valori:

Angoli	Cristalli						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI	
(001): (101)	40°.48′	40°.42′ 1/2	40°.40′	40°.47′	40°.52′	40°.35′	
$(101):(30\overline{1})$	39. 24	39. 21 1/2	39. 28 1/2	39. 24	39. 29	39. 20	
Differenza	1. 24	1. 21	1. 11 1/2	1. 23	1. 23	1. 15	
(001): (101)	40°.43′	40° 49′	40°.34′	40°.43′	1 -	40°.48′	
$(\bar{1}0\bar{1}):(\bar{3}01)$	39. <b>3</b> 3	39, 22	39. 23	39. 27	-	-	
Differenza	1. 10	1. 27	1. 11	1. 16		loggi-	

Da cui si ha che la variabilità della differenza dei valori angolari, non è tale da farci ammettere che questa differenza sia dovuta ad accidentale irregolarità di facce.

Inoltre, avendo accuratamente osservato l'aspetto fisico delle facce terminali, l'ho trovato pressochè uguale per tutte.

Infine, l'abito morfologico di cristalli si presenta a tipo schiettamente monoclino.

Pertanto ho creduto di bene appormi riferendo i cristalli del sale azzurro al sistema monoclino, tenendo stretto conto delle misure ottenute, anzichè al trimetrico, nel quale caso avrei dovuto fondare il calcolo su medie di valori angolari distanti, se considerati come trovati su angoli corrispondenti, ed a differenze troppo costanti.

Sale doppio di bromuro rameoso — Bromidrato e cloridatro di idrazina.

3CuBr. N.H.Br. N.H.Cl.

Questa sostanza fu ottenuta, insieme ad altri prodotti, dal prof. A. Ferratini (1), facendo reagire a caldo il cloridrato di idrazina sul bromuro rameico.

Fonde, a stato pastoso, a 145°-147°.

Sistema cristallino: dimetrico

c = 1,71244.

Forme osservate:

3001{ , }101{ , }201{ , }110{.

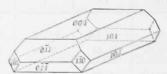
(1) Ancora inedito.

#### Combinazioni osservate:

1ª (001) , [101]

2ª |001| , |101| , |110| rara (v. fig. 3)

3ª [001], [101], [110], [201] poco frequente (v. fig. 4).



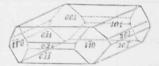


Fig. 3.

Fig. 4.

Angoli	N.	Misurati		0-11-0	Differenze
		Limiti	Medie	Calcolati	esp. — calc.
(001): (101)	13	59°.28′ — 59°.54′	59°.43′	or all tale as	b bis affici
(101): (011)	5	75. 16 — 75. 21	75. 183/4	75°.16′	2'.3/4
(101): (110)	5	52. 11 - 52. 31	52. 20 3/4	52. 22	- 1.1/4
(101): (201)	2	13. 41 — 13. 52	13. 46 1/2	14. " 1/2	- 14. "
(201): (011)	1	-	81. 58	81. 52 1/2	5 1/2
(201): (110)	1		47, 30	47. 15 1/4	14.3/4
$(110): (\bar{1}10)$	1	-	90. 1	90. "	1. "
(110): (001)	2	89. 42 - 90. 18	90. »	90. "	n n

I cristalli si presentano irregolarmente associati, ad eccezione di pochissimi i quali si trovano isolati in fondo al cristallizzatoio.

Si potrebbero distinguere due tipi, presentandosi taluni alquanto allungati secondo [010], talchè mostrano un aspetto trimetrico (v. fig. 3), altri egualmente sviluppati secondo i due assi [010] e [100] (v. fig. 4).

La base predomina sempre largamente su tutte le altre forme ed è seguita, con successione decrescente, dalla bipiramide (101), dal prisma (110) e dalla piramide (201) le cui facce sono sempre subordinate a quelle della (101) e spesse volte tanto ristrette, che, pur mostrandosi brillanti al goniometro, non riflettono immagini.

Salvo rare eccezioni, le facce della bipiramide  $\{101\}$  adiacenti alla  $\{001\}$  sono più estese delle corrispondenti adiacenti alla  $\{00\overline{1}\}$ ; quelle del prisma  $\{110\}$  hanno estensione variabile nei diversi cristalli, e quelle della  $\{201\}$  si mostrano inegualmente estese anche sullo stesso individuo.

In tutti i cristalli osservati non ho mai trovato la piramide  $(20\overline{1})$ , perciò essi apparterrebbero alla classe  $14^a$  (ditetragonal-pyramidale) del Groth.

Tutte le facce si mostrano piane, però splendono poco e riflettono immagini semplici, ma deboli ed a contorni indefiniti.

Non mi fu possibile osservare sfaldatura distinta; pare ne esista una secondo la base.

Frattura vitrea.

I cristalli, appena tolti dalle acque madri, si presentano incolori, a splendore vitreo e trasparenti, ma per l'azione degli agenti atmosferici acquistano ben presto splendore madreperlaceo e dopo qualche giorno diventano opachi e di colore verde-pomo.

Un cristallino osservato nella direzione dell'asse [001] a luce parallela presentasi monorifrangente, a luce convergente mostra nettamente distinta la figura d'interferenza caratteristica delle sostanze monoassi.

Doppia rifrazione piuttosto enegica e positiva.

Chimica. — Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati (1). Nota di Efisio Mameli, presentata dal Socio E. Paternò.

Il safrolo, l'isosafrolo, il piperonal, l'apiolo e tutti i composti che ne derivano, contengono, come nucleo fondamentale comune, un corpo a funzione eterea, la metilenpirocatechina:

$$H_{\mathfrak{s}}C \bigcirc O - C \bigcirc CH$$

la quale, per tale fatto, acquista notevole importanza nel gruppo di queste interessanti sostanze odorose.

In occasione delle sue belle ricerche sugli eteri della pirocatechina, Moureu, avendo appunto rilevato l'importanza che presentava la metilenpirocatechina, aveva cercato di prepararla e, dopo aver tentato invano di far reagire il triossimetilene sulla pirocatechina, era riuscito nel suo intento, trattanto il derivato bisodico di questo difenolo con ioduro di metilene (²). Ma questa preparazione si presentò molto difficile e, in qualunque condizione venisse eseguita, dava sempre rendimenti cattivi, che impedirono a Moureu di continuare lo studio di questa sostanza. Questo risultato è dovuto, secondo l'autore alla difficoltà di formazione dell'anello biossigenato pentagonale, esistente nella metilenpirocatechina, giacchè l'omologo superiore,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Maggio 1906.

<sup>(2)</sup> Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1896, 15, 388, 654; Ann. de Chimie et de Phys., 1899, 18, 103.