

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

altri metalli tra il numero N, ossia l'elasticità di seconda specie, e la curvatura della linea. Si era trovato che, quando N aumenta al crescere in M la convessità si volge in alto, quando diminuisce si volge in basso. Nella curva del rame vi è solo verso l'estremo un notevolissimo cambiamento di curvatura; nel numero N in corrispondenza di questo tratto notiamo appunto una sensibile diminuzione (raggiunge un minimo dell'esperienza 14), e la convessità volge appunto in basso; poi N torna a crescere e la convessità tende a tornare in alto.

• Tutte le conclusioni delle precedenti serie di esperienze sono dunque completamente conservate da questa •.

Chimica. — *Sopra il Pirrodiazolo.* Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

• Con un'altra mia Nota preliminare (1) annunziai la sintesi del (3)metil-pirrodiazolo, dell'acido (3)carbo-pirrodiazolico e del pirrodiazolo libero ed avendo soltanto menzionato le proprietà ed i dati analitici che mi servirono per caratterizzare queste sostanze, ora, credo opportuno di pubblicare anche il processo da me impiegato per arrivare al pirrodiazolo, sia dall'(1)fenil-(3)metil-pirrodiazolo, sia dall'(1)fenil-pirrodiazolo.

• *Preparazione del (3)metil-pirrodiazolo con l'ossidazione dell'(1)fenil-(3)metil-pirrodiazolo.* — Divisi grammi 85 di (1)fenil(3)metil-pirrodiazolo in 17 porzioni di 5 grammi; introdussi ciascuna porzione in altrettanti recipienti della capacità di litri 1,200 contenenti 50 grammi di acido solforico concentrato e 250 grammi di acqua.

• Dopo che si fu disciolta la base pirrodiazolica, raffreddai le soluzioni finchè ebbero acquistato una temperatura di circa 13°; quindi aggiunsi in ogni recipiente tutto in una volta una soluzione fatta con grammi 50 di permanganato potassico in 800 cc. di acqua e raffreddata pure a 13°.

• La quantità del permanganato corrisponde a 10 molecole di questo sale per ognuna di fenil-metil-pirrodiazolo; ossia corrisponde a circa 15 atomi di ossigeno per ogni molecola di base pirrodiazolica, mentre teoricamente per bruciare il fenil se ne richiederebbero 14.

• Lasciai che l'ossidazione si effettuasse alla temperatura ordinaria che oscillò fra 15° e 20°.

• La reazione per completarsi richiese in media tre giorni e si manifestò con formazione di ossidi del manganese, con leggero aumento di temperatura di 2 a 3 gradi superiore a quella esterna e con un notevole sviluppo di anidride carbonica. Raccolsi il gas sviluppatosi da un recipiente e lo

(1) Rendiconti, vol. VII, 2° sem., 1891, pag. 458.

trovai costituito d'anidride carbonica e da tracce insignificanti di ossigeno e di azoto. Notai con una certa approssimazione che il volume dell'anidride carbonica raccolta (tenendo conto di quello che resta sciolto nel liquido) era un poco inferiore al volume che teoricamente doveva svilupparsi.

• I liquidi dei 17 recipienti, divenuti incolori per la completa riduzione dell'acido permanganico, li riunii e separai alla pompa gli ossidi del manganese. Otteni così un filtrato fortemente acido per il grande eccesso di acido solforico impiegato.

• Aggiunsi carbonato di potassio sintanto che il liquido ebbe una reazione nettamente alcalina; quindi per l'aggiunta di acido acetico lo resi sensibilmente acido, ed infine versando nel liquido poco a poco una soluzione neutra di acetato di rame ottenni un precipitato azzurro-chiaro, fioccoso, che probabilmente è un solfato ramico-(3)metil-pirro diazoloico e sulla sua costituzione mi riserbo dare in seguito gli opportuni schiarimenti.

• Il composto ramico lavato per decantazione, lo decomposi sospeso nell'acqua coll'idrogeno solforato per eliminare il rame; allora il (3)metil-pirro diazolo si disciolse nell'acqua allo stato di solfato. Decomposi questo solfato coll'idrato di bario, ebbi così una soluzione acquosa di metil-pirro diazolo che evaporai lentamente a bagnomaria finchè il residuo si solidificò per raffreddamento. Purificai tale residuo con due distillazioni frazionate e raccolsi nell'ultima soltanto il prodotto che distillò a 265°. La quantità del metil-pirro diazolo grezzo fu di grammi 11 e dopo la purificazione si ridusse a grammi 10; invece teoricamente dagli 85 grammi di fenil-metil-pirro diazolo si dovevano ottenere grammi 44 circa di metil-pirro diazolo. Però il rendimento è discreto perchè si deve considerare il gran volume di liquido (di 20 litri circa) nel quale si precipitò il composto ramico; di più che questo composto è alquanto solubile nell'acqua acidula per acido acetico e nelle soluzioni di acetato di rame, e si deve anche tener conto del fenil-metil-pirro diazolo inalterato che si ritrova nelle acque madri.

• *Preparazione dell'acido (3)carbo-pirro diazoloico dall'ossidazione del (3)metil-pirro diazolo.* — Ossidai il metil-pirro diazolo con permanganato potassico nelle seguenti condizioni:

• Introdussi in un pallone a lungo collo della capacità di 500 cc. la soluzione di un grammo di metil-pirro diazolo in 100 cc. di acqua; aggiunsi a poco a poco una soluzione di grammi 3.8 di permanganato di potassio in 100 di acqua, riscaldando a bagnomaria.

• La quantità del permanganato corrisponde a 2 molecole di questo per ogni molecola di metil-pirro diazolo: ossia è sufficiente per convertire secondo la teoria il metile in carbossile.

• L'ossidazione fu lentissima richiese 36 ore di riscaldamento per completarsi. Il liquido, dapprima neutro, divenne poi leggermente alcalino.

• Separati gli ossidi di manganese saturai il liquido di anidride carbo-

nica e lo concentrai distillandolo a pressione ridotta sino a ridurre il suo volume a 25 cc. Precipitai a freddo l'acido (3)carbo-pirro-diazolico con un leggero eccesso di acido solforico diluito.

• Il rendimento fu di un grammo, invece di grammi 1.6, essendo rimasta una certa quantità di metil-pirro-diazolo inalterato.

• *Preparazione del pirrodiazolo dall'acido (3)carbo-pirro-diazolico e dall'ossidazione dell'(1)fenil-pirro-diazolo.*

• 1° Riscaldai a 120° l'acido carbo-pirro-diazolico, il quale si decompose teoreticamente e rapidamente in anidride carbonica ed in pirrodiazolo.

• 2° Ossidai l'(1)fenil-pirro-diazolo nelle seguenti condizioni:

• Introdussi grammi 4 di fenil-pirro-diazolo, grammi 43 di acido solforico concentrato e grammi 200 di acqua in un recipiente della capacità di un litro. Disciolta la base pirrodiazolica, raffreddai il liquido fino che ebbe acquistato una temperatura di 13°; poi aggiunsi in più volte la soluzione di grammi 43 di permanganato potassico in 700 cc. di acqua, ed infine lasciai reagire alla temperatura ordinaria che oscillò fra i 15 e 20 gradi.

• La quantità del permanganato corrisponde circa a 10 molecole di questo sale, ossia a 15 atomi di ossigeno per ogni molecola di fenil-pirro-diazolo.

• L'ossidazione si manifestò con precipitazione di ossidi superiori del manganese, con un sensibile aumento di temperatura (3 a 4 gradi) e con uno sviluppo notevole di anidride carbonica e richiesse per completarsi circa 3 giorni.

• Per estrarre dal liquido il pirrodiazolo libero che vi si trovava disciolto approfittai (come avevo fatto per il metil-pirro-diazolo) dell'insolubilità del solfato ramico pirrodiazolico, il quale dopo aver separato gli ossidi di manganese e neutralizzato il liquido si precipita amorfo con un color azzurro-chiaro.

• Da questo precipitato eliminai il rame coll'idrogeno solforato e l'acido solforico coll'idrato di bario, e così ottenni una soluzione acquosa di pirrodiazolo ch'evaporai sino a secchezza lentamente a bagnomaria.

• Il pirrodiazolo lo purificai per sublimazione ottenendolo così incolore sotto forma di lunghi aghi •.

Botanica.— *Sulla presenza di Sferiti nell'Agave mexicana* (Lamk.). Nota del dott. LUIGI RE, presentata dal Corrispondente R. PIROTTA.

• Con la presente Nota preventiva intendo soltanto di far conoscere la presenza di speciali sferiti, da me osservati in grandissimo numero in certe parti dell'*Agave mexicana* (Lamk.), durante le ricerche anatomiche sulla foglia delle Amarillidacee, intorno alle quali da parecchio tempo mi occupo nel R. Istituto Botanico di Roma.