

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

• Finalmente ho calcolato E (76° 3' 25", 9; 80° 7' 14", 59) dalla formola:

$$E(\theta, \varphi) = F(\theta, \varphi) \left(1 - \frac{1}{2} k_1 + \frac{1}{4} k_1 k_2 + \dots \right) + k \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{k_1} \sin \varphi + \frac{1}{4} \sqrt{k_1 k_2} \sin \varphi_1 + \dots \right\}$$

e giungendo colla medesima approssimazione di prima al risultato $F=1,02351$.

• Sostituendo ora i valori ottenuti per F ed E nella formola (4) e poi nella (3) trova:

$$A = 2\pi\gamma\delta a \times 0,39491.$$

L'attrazione al polo principale vale come è noto:

$$A_1 = 2\pi\gamma\delta a \times 0,40.$$

• Da ciò si vede che l'attrazione al secondo polo è poco minore di quella al polo principale; giacchè il rapporto della prima alla seconda vale:

$$0,9872.$$

• Infine essendo il volume V del corpo di massima attrazione dato da

$$V = \frac{4}{15} \pi a^3$$

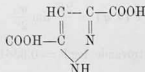
si ha rispettivamente:

$$A = 2,6321 \gamma \delta \sqrt[3]{V}, \quad A_1 = 2,6660 \sqrt[3]{V}.$$

• Mi riservo di trattare in altre comunicazioni dell'interesse fisico che presenta la conoscenza del numero calcolato nella presente Nota, come pure di altri problemi riguardanti corpi di massima attrazione di dato tipo di forma.

Chimica. — *Sopra alcuni nuovi composti pirazolici* (1). Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

• Nella Nota presentata all'Accademia nella seduta del 22 Novembre 1891 diceva come per l'azione dell'idrogeno nascente svolto dal sodio ed alcool sul Ifenil-3-5-dimetilpirazolo, avendo ottenuto il dimetilpirazolo, avevo tentata l'ossidazione di questo con permanganato di potassio, allo scopo di ottenere l'acido bicarboxipirazolico della formola:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

il quale per l'azione del calore doveva perdere due molecole di anidride carbonica, per dare il pirazolo libero. Riferivo allora di avere ottenuto coll'ossidazione un acido cristallino, che però all'analisi non mi aveva dati risultati soddisfacenti.

• Ho ripreso lo studio dell'ossidazione del dimetilpirazolo ed ho constatato, che il composto cristallino, che aveva ottenuto, è il miscuglio di due acidi, l'acido 3-5dicarbopirazolico e l'acido metilcarbopirazolico.

• Questi acidi per il riscaldamento perdono anidride carbonica per trasformarsi rispettivamente in pirazolo ed in metilpirazolo.

• Il dimetilpirazolo ottenuto dall'idrogenazione del Ifenil3-5dimetilpirazolo col metodo indicato nella Nota suddetta, liberato per filtrazione alla pompa dal tetraidrofenil3-5dimetilpirazolo che contemporaneamente si forma, lo sottoposi alla distillazione prendendo la porzione che distillava tra i 218° e 220°. Ne ho compiuta l'ossidazione in soluzione acquosa leggermente alcalinizzata con soda colla quantità di permanganato potassico calcolata per ossidare i due metili. Sciogliero 5 gr. di dimetilpirazolo in 200 gr. di acqua, scaldavo a circa 90° a bagnomaria ed aggiungevo il permanganato di potassio polverizzato a piccole dosi. Dopo 48 ore circa di riscaldamento tutto il permanganato ha reagito e il liquido alcalino, filtrato e concentrato a piccolo volume, dette per l'aggiunta di acido cloridrico un precipitato fioccoso, che separai per filtrazione. Questo è costituito quasi completamente da acido dicarbopirazolico. Dalle acque filtrate l'etere estrae l'acido metilcarbopirazolico.

• Da 30 gr. di dimetilpirazolo da cui son partito, ho ottenuto 15 gr. di acido dicarbopirazolico greggio e con acqua di cristallizzazione e 10 gr. di acido metilcarbopirazolico; si formano lievi quantità di acido ossalico e piccola parte del dimetilpirazolo rimane inalterato.

Acido 3-5dicarbopirazolico $C^3H(COOH)^2N^2H + H^2O$.

• Per depurare l'acido greggio, fioccoso, precipitato per la scomposizione del suo sale potassico con acido cloridrico, si trasforma in sale baritico. Si scioglie l'acido a caldo nell'acqua e se ne fa il sale ammonico saturandolo con ammoniaca. Si bolle per scacciare l'eccesso di questa e si precipita con cloruro di bario. Si forma un precipitato bianco, cristallino, che si depone subito in fondo al recipiente e che raccolto su filtro, lavato con acqua e seccato all'aria, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2785 riscaldati sopra 180° perdettero gr. 0,0172 di acqua;
gr. 0,4136 " " " " " 0,0252 "

	trovato	calcolato per $C^3H(COO)^2BaN^2H \cdot H^2O$
H ² O	6,20 — 6,09	5,82

gr. 0,2601 di sale seccato a 200° lasciarono per calcinazione gr. 0,1753 di carbonato di bario;
gr. 0,3884 ne lasciarono gr. 0,2621.

	trovato	calcolato per $C^4H(COOP)BaNH$
Ba	46,86 — 46,93	47,07

* Questo sale contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione, che non perde nel vuoto e che incomincia a perdere riscaldandolo a 120° per finire sopra 180°; è pochissimo solubile nell'acqua, anche calda. Per riscaldamento in tubo di vetro si scompone dando appena tracce di pirazolo con forte odore di ammoniacca ed acido cianidrico.

* Sospendendo il sale di bario nell'acqua e scomponendolo colla quantità calcolata di acido solforico e bollendo, dopo filtrazione a caldo cristallizza pel raffreddamento l'acido in bellissimi cristalli aghiformi raggruppati a ciuffi.

* Contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione, che non perde nel vuoto, ma per riscaldamento a 120°. Per l'analisi venne ricristallizzato dall'acqua:

gr. 0,6130 di sostanza seccata all'aria perdettero a 120° gr. 0,0632 d'acqua.

	trovato	calcolato per $C^4H(COOH)N^2H.H^2O$
H ² O	10,34	10,34

* L'acido seccato a 120° ha dato all'analisi:

gr. 0,3358 dettero gr. 0,4767 di CO² e gr. 0,0875 di H²O;
gr. 0,1835 " cc. 27,6 d'azoto a 9° e 755,5 mm. di pressione a 0°.

	trovato	calcolato
C	38,71	38,46
H	2,86	2,56
N	17,96	17,95

* È solubile nell'acqua fredda, assai più nella calda, da cui cristallizza in aghi lunghi e fini. È pochissimo solubile nell'alcool e nell'etere. Fonde a 180° e perdendo anidride carbonica si trasforma in pirazolo. La sua soluzione acquosa ha reazione fortemente acida.

Pirazolo C⁴H²N²H.

* Se si riscalda in palloncino da distillazione l'acido dicarbopirazolico alla temperatura di fusione in bagno di lega, avendo l'avvertenza di mantenere la temperatura del bagno a circa 280°, il liquido entra in ebollizione tumultuosa per anidride carbonica che si svolge e incomincia a distillare il pirazolo sotto forma di un olio leggermente giallognolo, che pel raffreddamento solidifica nel recipiente collettore. La rendita è quasi teorica, rimanendo nel palloncino appena un leggero residuo bruno cristallino. Per purificarlo si sottopose ad una nuova distillazione e così si ha perfettamente in-

colore. Seccato sul cloruro di calcio dette all'analisi d'azoto il seguente risultato:

gr. 0,1477 dettero cc. 51,5 di azoto a 8°,8' e alla pressione di 745,4 mm. a 0°.

	trovato	calcolato
N	41,14	41,17

* Tutte le sue proprietà corrispondono a quelle osservate di già da Buchner (1) e da Balbiano (2); fonde tra 69-70°, bolle a 186-188° (termometro immerso nel vapore) ed ha l'odore piridinico. È solubilissimo nell'acqua, alcool ed etere. La sua soluzione acquosa precipita con cloruro mercurico e colla soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

* *Pierato*. — La sua soluzione eterea, trattata con altra soluzione eterea di acido pierico, dette un precipitato cristallino formato da piccoli aghi di pierato di pirazolo, che raccolto, lavato con etere e seccato sull'acido solforico, dette all'analisi di azoto il seguente risultato:

gr. 0,1355 dettero cc. 27 d'azoto a 9° e alla pressione di 750 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per C ⁸ H ⁸ N ² H, C ⁸ H ⁸ (NO) ² OH
N	23,63	23,57

* Il punto di fusione pure 159-160° corrisponde con quello già trovato dagli autori sovra citati per pierato di pirazolo.

Acido metilcarbopirazolico C⁹H(CH³)(COOH)N²H.

* Le acque concentrate che contengono i prodotti dell'ossidazione, acidificate con acido cloridrico e filtrate per eliminare l'acido dicarbopirazolico precipitato, vengono estratte ripetutamente con etere. Per svaporamento di questo rimane come residuo una sostanza bianca, che è l'acido metilcarbopirazolico impuro. Per purificarlo si scioglie in acqua a caldo e si satura con latte di calce. Si fa bollire mentre vi si fa passare una corrente di anidride carbonica, e quando il liquido non reagisce più alcalino, si filtra a caldo. Per il raffreddamento cristallizza il sale di calcio in aghi o prismi trasparenti. Disseccato all'aria contiene tre molecole d'acqua di cristallizzazione, che perde lentamente nel vuoto. All'analisi ha dato:

gr. 0,3033 di sale seccato all'aria perdettero, per riscaldamento a 120°.

gr. 0,0482 di acqua;

gr. 0,2013 ne perdettero gr. 0,0317.

	trovato	calcolato per (C ⁹ H(CH ³)N ² HCOO) ² Ca. 3H ² O
H ² O	15,88 — 15,74	15,69

(1) Berl. Berich, T. XXII, p. 2165.

(2) Gaz. Chim., vol. XX, p. 459.

gr. 0,2551 di sale secco lasciarono per calcinazione un residuo di gr. 0,0497 di CaO;

gr. 0,1696 ne lasciarono gr. 0,0328.

	trovato	calcolato
Ca	13,91 — 13,75	13,79

• Anche questo sale per riscaldamento dà tracce di metilpirazolo libero e odore di ammoniaca ed acido cianidrico.

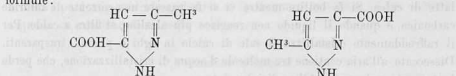
• Per avere l'acido libero si scompone colla quantità calcolata d'acido solforico il sale di calcio sciolto nell'acqua a caldo. Vi si aggiunge lo stesso volume di alcool per precipitare tutto il solfato di calcio formatosi e si filtra. Concentrando il liquido, per raffreddamento cristallizza l'acido libero sotto forma di piccoli mamelloni. Ricristallizzato dall'acqua presenta lo stesso aspetto ed è sempre leggerissimamente giallognolo. Scaldato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2796 di sostanza dettero gr. 0,4859 di anidride carbonica e gr. 0,1274 di acqua;

	trovato	calcolato per C ⁵ H ⁴ (CH ³)COOH ⁿ H
C	47,39	47,62
H	5,04	4,76
N	22,37	22,22

• Non contiene acqua di cristallizzazione, è poco solubile nell'acqua fredda, molto nella calda, poco solubile nell'etere e nell'alcool. Fonde tra 235-236° e persistendo col riscaldamento a questa temperatura, incomincia a perdere anidride carbonica per trasformarsi nel metilpirazolo. La sua soluzione acquosa ha forte reazione acida alle carte di tornasole.

• Sulla posizione reciproca che occupano il metile e il carbossile nella molecola, nulla si può dire, non avendosi prove per dimostrare quale dei due metili sia più facilmente ossidabile. Quest'acido ha quindi una di queste due formule:



• Lo stesso si dica del metilpirazolo che da quest'acido deriva, in cui il metile può occupare o il posto 3 o il posto 5.

Metilpirazolo C⁵H⁴(CH³)N²H.

• Riscaldando in palloncino da distillazione l'acido sopradescritto alla temperatura di fusione a bagno di lega, badando di non superare questa temperatura, il liquido entra in viva ebollizione per l'anidride carbonica che

si svolge, e distilla lentamente il metilpirazolo sotto forma di un olio giallo, che ridistillato si presenta perfettamente incolore. Anche in questo caso la rendita è quasi teorica avendosi circa il 90 % del calcolato.

• Un'analisi di azoto ha dato il seguente risultato:

gr. 0,1421 dettero cc. 41,3 d'azoto a 10° ed alla pressione di 749,2 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per $C^8H^8(CH^2)N^2H$
N	34,20	34,14

• Si presenta come un liquido denso, incolore, che bolle alla temperatura di 200° alla pressione di 747,5 mm. a 0°. Neppure a -16° solidifica, ma diventa più denso e poco scorrevole. È solubilissimo in tutti i solventi e la sua soluzione acquosa precipita con cloruro mercurico e con nitrato d'argento ammoniacale.

• *Cloroplatinato*. — Se alla soluzione cloridrica e concentrata di metilpirazolo si aggiunge cloruro di platino, specialmente per lo sfregamento delle pareti del recipiente con una bacchetta di vetro, si deposita una polvere cristallina di cloroplatinato, che disseccato all'aria perde nel vuoto due molecole d'acqua di cristallizzazione:

gr. 0,3533 perdettero nel vuoto gr. 0,0201 d'acqua.

	trovato	calcolato per $[C^8H^8(CH^2)N^2HClH]PtCl_2 \cdot 2H_2O$
H ² O	5,80	5,94

gr. 0,3328 di sale secco lasciarono per calcinazione gr. 0,1126 di platino.

	trovato	calcolato per $[C^8H^8(CH^2)N^2HClH]PtCl_2$
Pt	33,84	33,89

• Questo cloroplatinato è molto solubile in acqua e fonde scomponendosi a 181°.

• Ho pure su questo cloroplatinato studiata l'azione del calore, per vedere se eliminava quattro molecole di acido cloridrico, per trasformarsi nel composto platino-pirazolico, come fa il cloroplatinato di pirazolo.

• I risultati ottenuti furono i seguenti:

gr. 0,6518 perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0388 d'acqua, quindi

	trovato	calcolato
H ² O	5,95	5,94

• I residuali gr. 0,613 di sale secco vennero riscaldati in una stufa di V. Meyer alle seguenti temperature:

Durata del riscaldamento	Temperatura	Perdita di peso	Percentuale di perdita
ore 16	144-145°	0,0836	13,6
• 16	195-200°	0,1030	16,8
• 8	230°	0,1532	24,9
• 2	235°	0,1568	25,57

• La perdita totale fu adunque:

	trovato	calcolato per $[C^6H^7(CH^3)N^2HClH]^2PtCl^4$
4HCl	25,57	25,48

• La massa riscaldata era colorata in bruno-rossiccio e dette una polvere color mattone. Si trattò con alcool assoluto bollente e la soluzione alcoolica filtrata lasciò all'evaporazione una piccola quantità di sostanza giallo-chiara, che all'analisi dette il risultato seguente:

gr. 0,0721 di sostanza seccata a 140° diedero gr. 0,031 di platino, quindi in 100 parti:

$$Pt = 42,99$$

• Ora se si calcola per un composto che derivi dal cloroplatinato meno quattro di acido cloridrico si ha:

$$[C^6H(CH^3)N^2H]^2PtCl^2; Pt = 45,47.$$

• Calcolando per un composto meno due di acido cloridrico:

$$[C^6H^2(CH^3)N^2H]^2PtCl^4; Pt = 38,83.$$

• Il residuo del trattamento con alcool è una polvere color mattone, che disseccata a 150° dette all'analisi il seguente risultato:
gr. 0,2104 dettero gr. 0,0968 di platino, e in 100 parti:

$$Pt = 46,00.$$

• Questa porzione di composto platino-pirazolico non conteneva platino libero; infatti riscaldato con acqua regia diluita non diede neppur tracce di cloruro platinico.

• La reazione principale quindi pare sia avvenuta anche in questo caso con eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dal cloroplatinato; però non è la sola reazione che succede, ma per elevazione di temperatura pare si formi il composto più ricco in cloro paragonabile ai composti di Anderson della serie piridica, ed a questo proposito il prof. Balbiano mi comunica che ha ottenuto dal pirazolo libero e dal 3-5-dimetilpirazolo composti corrispondenti.

• *Picrato*. — Se alla soluzione eterea di metilpirazolo si aggiunge una soluzione eterea di acido picrico, si ha un precipitato cristallino formato da piccoli aghi di picrato di metilpirazolo. Seccato sull'acido solforico dette all'analisi d'azoto.

gr. 0,1527 dettero cc. 29 d'azoto a 10° ed alla pressione di 758,6 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per $C^6H^2(CH^3)N^2H.C^6H^2(NO^2)OH$
N	22,61	22,50

• È solubilissimo nell'acqua e fonde a 142°.