

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Fisica. — *Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

Chimica. — *Ricerche sul gruppo della canfora.* Nota di U. ALVISI, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Chimica. — *Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

Chimica. — *Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici.* Nota di G. GIORGIS, presentata dal Corrispondente BALBIANO.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione degli alogeni sull'1-fenil-pirrazolo* ⁽¹⁾. Nota di O. SEVERINI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« Ho proseguito lo studio iniziato nell'anno accademico testè trascorso e pubblicato in parte nella Nota ⁽²⁾ presentata all'Accademia nell'agosto passato, cioè d'indagare come si comporti l'1-fenil-pirrazolo cogli alogeni sia liberi, sia sotto forma di ossiacidi al primo grado di ossidazione.

« In questa Nota rendo conto dei risultati ottenuti.

Azione del cloro.

« 1 grammo di 1-fenil-pirrazolo venne sospeso in 100 cc. di acqua, e nella miscela si fece gorgogliare fino a rifiuto una corrente di cloro. La reazione avviene immediatamente e si ottiene una massa solida che si sottopose alla distillazione in corrente di vapore. Tutto il pirrazolo ha reagito, ed il prodotto ottenuto si cristallizzò dall'alcole acquoso. Fonde a 74°,5-75°,5 e presenta tutti i caratteri di quello ottenuto per azione dell'ipoclorito sodico e descritto nella Nota sopracitata.

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

⁽²⁾ Rend. Acc. Linc. vol. I, serie 5ª, 2° sem., p. 138.

• All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1545 di sostanza richiesero cc. 8,62 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

	trovato	calcolato per $C^9H^7ClN^3$
Cl	19,42	19,88.

• Ho ottenuto lo stesso composto monoclorurato facendo agire sull'1-fenil-pirazolo sospeso nell'acqua, contenente in soluzione idrato potassico, una corrente di cloro.

• L'1-fenil-pirazolo monoclorurato così preparato fondeva a $74^{\circ},5-75^{\circ},5$ ed all'analisi dava il seguente risultato:

gr. 0,1804, di sostanza richiesero cc. 10,2 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$

	trovato	calcolato
Cl	20,07	19,88.

Azione del bromo.

• Il bromo libero reagisce facilmente sull'1-fenil-pirazolo ed a seconda delle quantità rispettive dei due corpi messi a reagire, si ottiene un prodotto mono-bi-trisostituito (1).

• Ho fatto reagire sull'1-fenil-pirazolo il bromo in presenza di un alcali.

• Gr. 1,5 di pirazolo vennero sospesi in 150 cc. di acqua contenente in soluzione gr. 1,8 di idrato potassico, ed alla miscela raffreddata ho aggiunto poco alla volta, agitando, gr. 5 di bromo, cioè la quantità corrispondente per un tribromoderivato. Avvenne immediatamente una reazione energica ed il pirazolo si convertì in una sostanza solida.

• Il liquido sovrastante essendo colorato in rosso, ho abbandonato il tutto a sè per 24 ore, quindi riscaldai a bagno maria per fondere la sostanza solida; aggiunsi idrato potassico fino a decolorazione e distillai in corrente di vapore. Anche in questo caso tutto il pirazolo aveva reagito. Il composto cristallino passato col vapore d'acqua venne cristallizzato ripetutamente dall'alcole acquoso: all'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2124 di sostanza richiesero cc. 14,1 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$

	trovato	calcolato per $C^9H^6Br^2N^3$
Br	53,10	52,98.

• Il bibromo-fenil-pirazolo ottenuto presenta tutti i caratteri di quello ottenuto direttamente per azione del bromo. Cristallizza in belle lamine allungate, leggermente rosee, di splendore madreperlaceo; fusibile a $83^{\circ},5-84^{\circ}$.

(1) Gazz. chim. ital. t. XIX, p. 128.

Azione dello jodio.

« Lo jodio libero non reagisce sull'1-fenil-pirrazolo.

« Se una soluzione di jodio nel cloroformio si riscalda in tubo chiuso per sette ore a 100° con fenilpirrazolo, non si ha alcuna reazione. Invece in presenza di alcali avviene una reazione sebbene non completa come nel caso del bromo e del cloro.

« 1 grammo di 1-fenil-pirrazolo sospeso in 150 cc. di acqua contenente in soluzione gr. 1,20 di idrato potassico venne addizionato a freddo di una soluzione di gr. 5,5 di jodio in 30 cc. di acqua nella quale erano stati sciolti gr. 10 di joduro potassico. Dopo 24 ore la miscela si decolorò con leggero eccesso di idrato potassico e si sottopose alla distillazione in corrente di vapore.

« Dapprima passarono all'incirca i $\frac{2}{3}$ del fenilpirrazolo inalterato, poi nella canna del refrigerante si depositarono dei cristalli. Si cambiò allora il recipiente collettore e si proseguì la distillazione.

« La sostanza cristallina raccolta si cristallizzò ripetutamente dall'alcool acquoso bollente. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,1602 di sostanza richiesero cc. 5,92 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^7IN^2$
I	46,75	46,93.

« L'1-fenilpirrazolo monojodurato cristallizza in piccoli aghi corti, sottili, bianchi di splendore setaceo; è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo solubile nell'alcool bollente e nell'etere. Fonde alla temperatura di 76°,5.

« Dalle esperienze esposte risulta; che ad eccezione del bromo, gli altri due alogeni originano un derivato monosostituito quando reagiscono sotto forma di ipoclorito o di ipojodito sull'1-fenil-pirrazolo. In queste reazioni non si formano mai, oltre i prodotti alogeni sostituiti, composti di natura acida provenienti dall'apertura del nucleo, come nel caso del pirrolo che dà acido maleico biclorurato.

« Ho tentato pure di avere derivati bi e trijodurati partendo dal bi e tribromo-fenil-pirrazolo, nello stesso modo che dal tetrabromopirrolo si ottenne il tetrajodopirrolo o jodolo (1).

« Riscaldando per parecchie ore, a ricadere pesi equimolecolari di bi e tribromo-fenil-pirrazolo e joduro potassico sciolti in tanto alcool acquoso quant'è necessario per avere una soluzione completa, non si ha reazione alcuna; simil-

(1) Berl. berich. t. XX c, p. 123,

mente si riottengono le due sostanze inalterate se la soluzione viene riscaldata per 8 ore in tubo chiuso a 180°-200°.

• Nè fui più fortunato adoperando ioduro mercurico: tanto in soluzione nell'alcole etilico, quanto nell'alcole metilico, dove il sale sarebbe stato più dissociato, e riscaldando per 8 ore a 180°-200° in tubo chiuso non ebbi accenno di reazione •.

Chimica-fisica. — *Sul potere rifrangente del fosforo. I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti.* Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata dal Corrispondente NASINI.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *Terreni cristallini e paleozoici della Corsica.* Nota del prof. CARLO DE-STEFANI, presentata dal Socio STRUEVER.

• Per paragonare i terreni della Corsica con quelli sardi e per istudiarne i terreni secondari, mi recai di nuovo in quell'isola per qualche settimana con alcuni scolari ed amici. Non trovai quella messe di fatti importanti che avevo notati in Sardegna ed i risultati delle mie osservazioni furono alquanto diversi da quelli che mi aspettavo.

• La Sardegna è come costituita dalla riunione di tre isole principali, che sono le Turre, il Sulcis coll'Iglesiente, e la regione orientale, la più importante, dalla Gallura al Capo Carbonara. La Corsica ha semplicità molto maggiore, benchè pur essa costituita da almeno tre isole cristalline strettamente addossate e non separate da terreni terziari recenti come quelle di Sardegna. Quelle tre zone sono: la regione occidentale e principale dell'isola, dall'Isola Rossa a Bonifacio; la regione orientale dal Golo a Prunelli, separata dalla prima mediante uno strettissimo e compresso sinclinale di rocce secondarie, ed il Capo Corso. Esaminando le stratificazioni per ampio tratto intorno al Golo e nei Monti di San Fiorenzo si osserva la direzione degli strati, perpendicolare al meridiano, che separa il Capo Corso dai terreni cristallini più meridionali.

• **GRANITITI.** La roccia più antica dell'isola è la granitite o granito biotitico. Essa forma tutta la regione occidentale e principale dell'isola nella continuazione immediata della Gallura; è una delle più estese masse granitiche conosciute, ed i confini, anche de' lembi secondari, sono bene indicati nella Carta geologica di Francia. Mancano ordinariamente, ma non sempre, tracce di stratificazione; le alterazioni sono frequentissime: la roccia, di composizione