

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

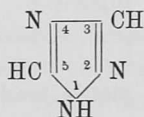
Se ora dividiamo le variazioni dell' intervallo per il numero 8,6 di anni trascorsi, otteniamo le variazioni annuali degli elementi magnetici in Sicilia, che sono in media:

nella declinazione	— 5',6
nell' inclinazione	— 1',4
nell' intensità orizzontale	+ 0,000017.

Il segno — indica diminuzione del valore col crescere del tempo; ed i valori sopra scritti s' intendono valere per il decennio 1881-1891.

Cristallografia. — *Studio cristallografico di alcuni derivati del pirrodiazolo* (1). Nota del dott. FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio STRUEVER.

Le sostanze descritte nella presente Nota sono state preparate dal dott. Andreocci (2) nel R. Istituto Chimico di Roma e derivano da un nucleo a 3 atomi di azoto, detto triazolo o pirrodiazolo, la cui formola razionale è la seguente:



Dei molti derivati favoritimi per lo studio cristallografico, sono descritti soltanto quelli che mi fu dato ottenere in cristalli belli o discretamente misurabili, molti di essi presentandosi anche dopo ripetute cristallizzazioni con solventi diversi in aggregati fibrosi o aciculari o in sottilissime laminette senza contorno definito.

aveva stabilito il punto d'osservazione quasi dentro la città, sopra la corrente di lava del 1669, mentre più recentemente egli ha operato a Bicocca, nella piana di Catania, fuori delle lave, per cui ben si comprende che le determinazioni delle due epoche non sono fra di loro comparabili; la seconda, perchè il luogo scelto dal Chistoni nel dicembre 1881, presso al convento dei Cappuccini di Siracusa, non appare scevro da influenze locali. Inoltre il valore della declinazione del 1882,0 a Trapani, che il Chistoni nella sua Memoria dà per 10°46', è stato da me corretto in 11°16', dopochè nel viaggio del 1890 ebbi l'occasione di ripetere, con metodo più rigoroso, la misura dell'azimut astronomico per il punto e la mira adoperati prima dal Chistoni.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di mineralogia della R. Università di Roma.

(2) Vedi « Il pirrodiazolo 2.4 ed i suoi derivati. Monografia di Americo Andreocci. » Estratto delle Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), Serie 3^a, tomo XI. Roma 1897.

1. Fenil (1) metil (3) pirrodiazolone $C^9H^8ON^3$.

I cristalli ottenuti dall'etere acetico sono piccoli, laminari, trasparenti, di color leggermente giallognolo.

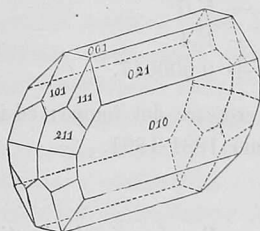


FIG. 1.

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 0,90316 : 1 : 0,82879.$$

Forme osservate:

(010) (001) (101) (021) (111) (211).

Combinazioni osservate:

1^a. (010) (111) (211) (021) molto frequente.

2^a. (010) (111) (211) (021) (001) (101) (v. fig. 1).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
001 : 101	11	42° 32' 30''	42° 28' — 42° 33'	—	—
101 : 111	14	31 24 30	31 20 — 31 27	—	—
001 : 021	10	58 52	58 49 — 58 59	58° 54'	— 2'
211 : 111	5	19 28 30	19 22 — 19 32	19 28 30''	0
010 : 211	4	68 24 30	68 23 — 68 26	68 22	2 30
211 : 2 $\bar{1}$ 1	1	43 11		43 15 30	— 4 30
211 : 2 $\bar{1}\bar{1}$	1	70 31		70 34 30	— 3 30
101 : 1 $\bar{1}\bar{1}$	1	94 15		94 12	3

L'aspetto dei cristalli è di piccole tavolette secondo il pinacoide (010) sempre sviluppatissimo.

Si riscontra una perfettissima sfaldatura parallelamente a (001).

Il piano degli assi ottici è \parallel (010) : la bisettrice acuta \perp (001).

Dispersione forte $\rho < \nu$: doppia rifrazione negativa.

L'angolo apparente degli assi ottici nell'aria e per la luce rossa misurato su di una lamella di sfaldatura secondo (001) risultò di circa 64°.

2. Dimetil (2.3) fenil (1) pirrodiazolone $C^{10}H^{11}ON^3$.

I cristalli ottenuti dall'etere acetico sono leggermente giallognoli : si presentano aghiformi assai allungati e raramente ben terminati alle estremità. Perciò pochissimi si prestarono a misure complete e sempre poco esatte per l'estrema piccolezza delle facce terminali.

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 0,33373 : 1 : 1,16210.$$

Forme osservate:

(100) (010) (011) (110) (210) (111).

Combinazioni osservate:

1^a. (100) (010) (011) (110) (111).

2^a. (100) (010) (011) (110) (111) (210) (v. fig. 2).

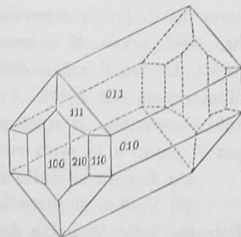


FIG. 2.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
100 : 110	6	18° 27' 30''	18° 22' — 18° 30'	—	—
010 : 011	6	40 42 30	40 41 — 40 46	—	—
010 : 111	2	72 18	72 10 — 72 26	72° 13'	5'
111 : 111	3	35 24	35 17 — 35 30	35 34	— 10
111 : 110	1	15 9	—	15 14	— 5
100 : 210	4	9 29 30	9 27 — 9 33	9 28 30''	1
110 : 210	2	8 59	8 58 — 9 0	8 59	0

L'aspetto dei cristalli è di lunghi e fini aghi formati dal prisma (011) sviluppatissimo nel senso dell'asse x .

Non si presenta distinta sfaldatura.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010): la bisettrice acuta normale a (100).

Dispersione $\rho < v$. Doppia rifrazione negativa.

3. Ossido del metil-fenil-pirro diazalone ($C^9H^8N^3$) $_2O$.

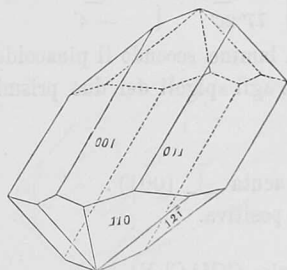


FIG. 3.

I cristalli incolori trasparenti bellissimi si ottengono facilmente da una soluzione in etere acetico, ed hanno l'aspetto di lamine allungate.

Sistema monoclinico.

$$a : b : c = 0,83455 : 1 : 0,45416 \quad \beta = 76^\circ 50'$$

Forme osservate:

(001) (011) (110) ($\bar{1}21$).

Combinazione unica:

(001) (011) (110) ($\bar{1}21$) (v. fig. 3).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
001 : 011	10	39° 6'	39° 0' — 39° 11'	—	—
110 : 011	10	84 38 30''	84 34 — 84 42	—	—
110 : 110	6	47 42 30	47 40 — 47 46	—	—
011 : 110	1	77 46	—	77° 58'	— 12'
110 : 121	5	31 5	31 1 — 31 9	31 4	1
011 : 121	6	53 32 30	53 28 — 53 38	53 34 30''	— 2
121 : 121	5	81° 40'	81° 35' — 81° 43'	81 38 30	1 30''
001 : 121	1	76 20	—	76 28 30	— 8 30

Si presentano assai sviluppati il pinacoide (001) e il clinodoma (011) sulle cui facce si nota costantemente una striatura finissima parallelamente al loro spigolo di combinazione.

Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici parallelo al piano di simmetria.

Su di una lamina tagliata parallelamente al piano di simmetria, una direzione di massima estinzione fa un angolo di circa 25° (luce ordinaria) con lo spigolo $[001 : 010]$ verso lo spigolo $[010 : \bar{1}10]$.

4. Fenil (1) cloro (5) pirrodiazolo $C^8H^6 Cl N^3$.

Cristalli piccoli tabulari di color giallognolo ottenuti da una soluzione in ligroina.

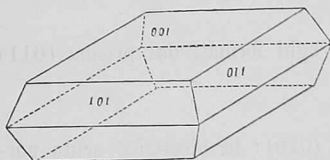


Fig. 4.

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 1,83152 : 1 : 2,51395.$$

Forme osservate:

(001) (011) (101)

sempre in una sola semplice combinazione (v. fig. 4).

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
$101 : 10\bar{1}$	6	$72^\circ 9'$	$71^\circ 49' - 72^\circ 15'$	—	—
$011 : 01\bar{1}$	5	$43 23$	$43 16 - 43 34$	—	—
$101 : 011$	2	$77 22$	$77 18 - 77 26$	$77^\circ 26'$	$- 4'$

I cristalli si presentano in forma di grandi lamine secondo il pinacoide (010) sempre marcatamente striato parallelamente agli spigoli dei due prismi (011) e (101).

Sfaldatura imperfetta \parallel (001).

Piano degli assi ottici \parallel (010) : bisettrice acuta \perp (001).

Dispersione forte $e > v$: doppia rifrazione positiva.

5. Fenil (1) cloro (3) pirrodiazolo $C^8H^6 Cl N^3$.

Isomero col composto precedente da cui differenzia solo per la posizione del cloro nel nucleo triazolico.

Con nessun solvente si ottennero cristalli atti a discrete misure goniometriche. Solo da una soluzione in etere acetico si ottennero delle lamine sottilissime, o più spesso dei fini e lunghi aghi incolori raramente terminati e sempre longitudinalmente striati.

Sopra alcuni di questi furono istituite delle misure che hanno peraltro un valore molto relativo.

Sistema trimetrico.

Il rapporto parametrico è :

$$a : b : c = 0,42 \dots : 1 : 0,70 \dots$$

Forme osservate:

(010) (001) (011) (101)

sempre in una sola combinazione (v. fig. 5^a).

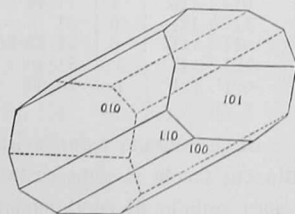


Fig. 5.

Gli angoli fondamentali approssimati sono i seguenti:

$$\begin{aligned} \text{angolo } 101 : 10\bar{1} &= 62^\circ \\ \text{ " } 011 : 0\bar{1}1 &= 70^\circ \end{aligned}$$

I cristalli sono talora laminari secondo (010): più spesso allungati nella direzione dell'asse x .

Non presentano distinta sfaldatura.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (100). Bisettrice acuta \perp (010).

Dispersione $\rho > \nu$. Doppia rifrazione positiva.

Riassumendo, per quanto inesatte ed approssimate sieno le misure istituite su questo composto causa la cattiva qualità dei cristalli, servono tuttavia a dimostrare all'evidenza la differenza che intercede fra esso ed il suo isomero precedentemente descritto nelle proprietà cristallografiche, e ad avvalorare così le conclusioni del chimico.

6. Fenil (1) metil (3) cloro (5) pirrodiazolo $C^9H^8ClN^3$.

Cristallizza facilmente da una soluzione in etere acetico: i cristalli sono piccoli incolori splendenti.

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 1,46790 : 1 : 1,46414.$$

Forme osservate:

(001) (010) (101) (011) (412) (414).

Combinazioni osservate:

1^a. (001) (010) (101) (011).

2^a. (001) (010) (101) (011) (412) (414)

solo in alcuni cristalli (v. fig. 6^a).

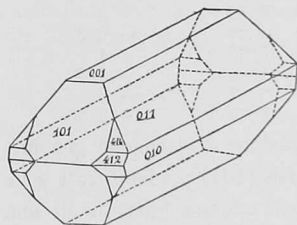


FIG. 6.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
001 : 101	15	44° 55' 30''	44° 48' — 45° 1'	—	—
011 : 0 $\bar{1}$ 1	12	111 20	111 8 — 111 28	—	—
101 : 011	1	66 30	—	66° 28'	2'
001 : 412	4	64 47	64 43 — 64 49	64 48	— 1
412 : 414	6	18 2 30	17 51 — 18 25	18 4	— 1 30''
101 : 414	1	14 27	—	14 31 30''	— 4 30
001 : 414	1	46 46	—	46 44	2

L'abito dei cristalli è variabilissimo: molte volte prismatici secondo (011) e (101): talora tabulari per maggior sviluppo del pinacoide (001). Subordinatamente e solo in qualche cristallo le piccolissime faccette delle 2 piramidi (412) e (414).

Non fu osservata sfaldatura distinta.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (100): la bisettrice acuta normale a (010).

Dispersione forte $\rho > \nu$. Doppia rifrazione positiva.

7. Fenil (1) bicloro (3.5) pirrodiazolo $C^8H^5 Cl^2 N^3$.

I cristalli limpidi, trasparenti, bellissimi, si ottengono facilmente da una soluzione in etere acetico.

Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 1,43792 : 1 : 1,46323.$$

Forme osservate:

(100) (010) (110) (101) (414) (214).

Combinazioni osservate:

1^a. (100) (110) (101).

2^a. (100) (010) (110) (101) (414) (214) (v. fig. 7^a).

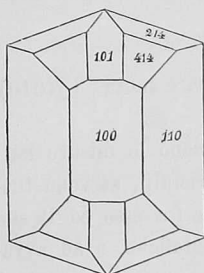


FIG. 7.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		medie	limiti		
100 : 110	10	55° 11'	55° 2' — 55° 17'	—	—
101 : 101̄	7	89 0	88 56 — 89 9	—	—
110 : 101	2	65 57	65 54 — 66 0	65° 58'	— 1'
414 : 414	3	87 18	87 10 — 87 21	87 24	— 6
414 : 100	2	46 20	46 18 — 46 22	46 18	2
414 : 101	3	14 17 30''	14 10 — 14 21	14 23	— 5 30''
414 : 010	2	75 41	75 38 — 75 44	75 37	4
214 : 214	3	51 3 30	50 53 — 51 10	51 5	— 1 30
214 : 214	1	36 1	—	36 7	— 6
414 : 214	2	18 6	18 1 — 18 11	18 9 30''	— 3 30

L'abito dei cristalli è variabile: da una soluzione si ottengono generalmente dapprima dei cristalli in cui i 2 prismi (110) (101) predominanti sono sviluppati soltanto da un lato, in modo da dare nell'assieme l'aspetto di una emipiramide, e in seguito dei piccoli cristalli tabulari secondo (100) con le forme (414) e (214) subordinate.

Non si è constatata sfaldatura distinta.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta \perp (100).

Dispersione $\rho > \nu$: doppia rifrazione positiva.

È degna di nota la grande somiglianza nella forma cristallina e nel rapporto parametrico fra questo composto e il fenil (1) metil (3) cloro (5) pirrodiazolo precedentemente descritto. Nei cristalli di ambedue predomina la combinazione di due prismi i cui angoli differiscono rispettivamente fra di loro di circa 1° soltanto: 89° 51' e 111° 20' per il fenilmetilcloropirrodiazolo e 89° 0' e 110° 22' per il fenilbicloropirrodiazolo: dai quali angoli derivano i 2 rapporti parametrici:

$$1,4679 : 1 : 1,4641$$

$$1,4632 : 1 : 1,4379 \text{ (1)}.$$

(1) Si ha questo rapporto per il fenilbicloropirrodiazolo orientando il cristallo come nel fenilmetilcloropirrodiazolo, scambiando cioè gli assi x e z .

In ambedue i composti entrano talora in combinazione coi prismi 2 piramidi di ugual simbolo e con angoli molto vicini (si noti che il simbolo (214) della piramide del fenil bicloro pirrodiazolo diventa (412) orientando il cristallo come nel fenil metil cloro pirrodiazolo). Nè può sorgere il dubbio che si tratti nei due casi dello stesso composto:

1° perchè la differenza negli angoli dei 2 cristalli, sebbene non rilevante, non è tuttavia attribuibile a inesattezze di misura trattandosi di materiale abbastanza buono e non oscillando di più di 20' i limiti delle osservazioni;

2° perchè l'orientazione ottica nei 2 cristalli è diversa: coincidono bensì i piani degli assi ottici quando i cristalli sieno egualmente orientati, ma non coincidono con gli stessi assi le bisettrici acute; e inoltre, sebbene per la piccolezza dei cristalli e la mancanza di lamelle di sfaldatura adatte non si sia potuto misurare l'angolo degli assi ottici, pure questo appare di gran lunga più ampio nel fenil bicloro pirrodiazolo che nel fenil metil cloro pirrodiazolo;

3° perchè a togliere ogni dubbio furono di nuovo nei cristalli dei 2 composti verificati i punti di fusione, che risultarono di 84° per il fenil metil cloro pirrodiazolo e di 96° per il fenil bicloro pirrodiazolo.

Non resta dunque che a notare il fatto per lo meno strano che lo scambio di un cloro o di un metile a sostituire lo stesso atomo di idrogeno del nucleo triazolico non influisca ad alterare sensibilmente l'assetto cristallino delle molecole di esso nucleo: fenomeno questo di cui, come di molti altri consimili, arduo è tentare la spiegazione con gli elementi che allo stato attuale della scienza noi possediamo.

8. Iodio etilato di fenil (1) metil (3) pirrodiazolo $C^9H^9N^3 \cdot C^2H^5I$.

I cristalli ottenuti da una soluzione in alcool e acqua sono piccoli, incolori, trasparenti: all'aria secca diventano subito opachi di un color bianco porcellana, prestandosi ancora sufficientemente a misure goniometriche, ma non ad indagini ottiche.

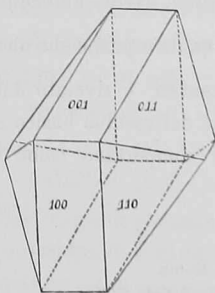


FIG. 8.

Sistema monoclinico.

$$a : b : c = 1,90237 : 1 : 1,09972$$

$$\beta = 68^\circ 51'$$

Forme osservate:

$$(100) (001) (110) (011) (\bar{2}01).$$

Combinazioni osservate:

1^a. (100) (001) (110) (011) (v. fig. 8).

2^a. (100) (001) (110) (011) ($\bar{2}01$) rarissima, osservata in un solo piccolo cristallo.

Angoli	n	Misurati		Calcolati	Differenza esp. — calc.
		medie	limiti		
100 : 001	8	68° 51' 30''	68° 44' — 68° 54'	—	—
100 : 110	8	60 35 30	60 27 — 60 41	—	—
001 : 011	9	45 43 30	45 39 — 45 47	—	—
100 : 011	1	75 20	—	75° 25'	— 5'
110 : 011	2	41 34	41 32 — 41 36	41 38	— 4
110 : 011	1	59 57	—	59 59 30''	— 2 30''
001 : 201	1	61 49	—	61 36	13
100 : 201	1	49 20	—	49 32 30	— 12 30

Generalmente i cristalli presentano sviluppate le forme dei due prismi, come nella fig. 7; in qualche raro cristallo soltanto l'abito è tabulare secondo (100) e in tal caso le faccie del prisma verticale sono ridottissime.

Non fu osservata sfaldatura.

Per la completa opacità dei cristalli non furono possibili indagini sulle proprietà ottiche.

Chimica. — *Preparazione del bicarbonato di carbonatotetramincobalto* (1). Nota di A. MIOLATI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

I sali di carbonatotetramincobalto $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{CO}_3 \end{matrix} \right] \text{X}$, furono preparati e studiati per la prima volta da Vortmann (2); più tardi il Jörgensen (3) li sottopose ad uno studio accurato, dando di ognuno l'esatta preparazione e descrivendone le proprietà principali. In questi sali il residuo dell'acido carbonico non si rivela con una soluzione neutra di cloruro di calcio; esso fa parte del radicale basico monovalente, che nella formola soprascritta fu messo tra parentesi. I sali di carbonatotetramincobalto appartengono alla cosiddetta serie *violetta*, a cui corrisponde una serie isomera la *prasea*, avente ambedue la formola generale di costituzione $\left[\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{X}_2 \end{matrix} \right] \text{X}$, la quale esprime che uno solo dei tre residui acidi, quello posto fuori della parentesi, è rivelato dai suoi reattivi caratteristici, mentre gli altri due fanno parte del residuo basico e non sono rivelati dai loro reattivi caratteristici, cioè si comportano come i gruppi cianogeno nei ferrocianuri.

(1) Lavoro eseguito nel R. Ist. Chimico dell'Università di Roma.

(2) Berichte der deut. chem. Gesellsch. X, 1451; XV, 1895; XXII, 2649.

(3) Zeit. f. anorg. Chemie II, 279.