

~~336~~
342

~~308~~

ATTI

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVI

1959

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVII, 2° sem., fasc. 3-4 - Ferie 1959 (Settembre-Ottobre)



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1959

NORME PER LA PUBBLICAZIONE DEGLI ATTI ACCADEMICI (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)

1. I *Rendiconti* della *Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali* si pubblicano, di norma, una volta al mese e contengono le *Note* ed i titoli delle *Memorie*, presentate da Soci ed estranei in occasione delle sedute precedenti. Sei fascicoli consecutivi, corrispondenti ad un semestre, compongono un volume.

2. Le *Note* di Soci ed estranei per i *Rendiconti* della Classe di Scienze fisiche, non possono oltrepassare le sei pagine di stampa, comprese le eventuali figure e tabelle.

Ove questo limite venisse superato, gli Autori saranno tenuti ad un contributo alle spese di pubblicazione fissato in L. 2.500 (duemilacinquecento) per ogni pagina in più; comunque, l'ampiezza delle singole *Note* non potrà oltrepassare le otto pagine.

In linea di massima, non è ammessa la suddivisione di uno stesso lavoro in più *Note* consecutive da pubblicarsi a brevi intervalli di tempo.

3. Le *Note* di estranei all'Accademia debbono essere presentate da Soci, che ne assumono naturalmente la responsabilità. Gli estranei possono pubblicare nei *Rendiconti* di Scienze fisiche sino a tre *Note* per ogni volume semestrale, ma non più di una per ogni fascicolo mensile.

4. È indispensabile che i manoscritti siano consegnati, od inviati esclusivamente alla Cancelleria dell'Accademia; che siano redatti nella forma definitiva, possibilmente dattilografati, oppure scritti in calligrafia ben chiara; essi dovranno sempre contenere l'indirizzo completo dell'Autore.

Nella revisione delle bozze sono da evitare le correzioni « straordinarie » (cioè, quelle che corrispondono a modificazioni del testo primitivo); le maggiori spese di stampa, eventualmente addebitate dalla Tipografia per questa ragione, saranno a carico degli Autori.

5. Gli Autori sono pregati di restituire le bozze corrette (ed il relativo manoscritto) entro sei giorni (indirizzando esclusivamente alla « Cancelleria » dell'Accademia).

Non si inviano seconde bozze, a meno che l'Autore ne faccia, caso per caso, esplicita richiesta. In questo caso, però, la pubblicazione del lavoro subirà gli inevitabili ritardi del caso.

6. Se il lavoro da pubblicare è illustrato o completato da figure o tavole fuori testo, è indispensabile che i relativi disegni o fotografie vengano consegnati insieme al manoscritto e redatti in forma tale da consentirne senz'altro la riproduzione.

Nei riguardi delle *Note* si raccomanda di evitare le figure a colori e quelle che richiedessero speciali qualità di carta per la tiratura. L'Accademia assume a suo carico le spese di riproduzione sino ad un massimo di L. 1.500 (mille e cinquecento) per ogni *Nota*.

7. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia, se i Soci che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnarne al Segretario, seduta stante, il testo.

8. Le *Note* che oltrepassino i limiti indicati al punto 2 e le *Memorie* propriamente dette, sono senz'altro iscritte nei volumi delle *Memorie* accademiche se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le *Memorie* presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce per iscritto in una prossima tornata della Classe, concludendo:

- a) con una proposta di stampa in esteso o in sunto nelle *Memorie*;
- b) colla proposta di far conoscere alcuni risultati o considerazioni contenute nel lavoro;
- c) con un ringraziamento all'autore;
- d) con la semplice proposta dell'invio del lavoro agli archivi dell'Accademia.

La Classe è tenuta a pronunciarsi sulle proposte della Commissione.

9. L'Accademia fornirà agli Autori, in prosieguo di tiratura, n. 50 estratti gratuiti senza copertina, ai Soci, e n. 30 estratti gratuiti, senza copertina, agli estranei. Gli Autori potranno avere n. 50 estratti in più a pagamento, secondo la tariffa speciale riprodotta in calce (1). Per gli estratti con tiratura a parte che gli Autori desiderassero, oltre quelli concessi dall'Accademia, essi dovranno trattare direttamente con la tipografia Bardi (Roma - Salita dei Crescenzi, 16).

(1) Per n. 50 estratti, in più:

Pagg. 16 (senza copertina)	L. 700
» 12 »	» 650
» 8 »	» 420
» 4 »	» 260
Copertina (la stessa del fascicolo)	» 620
Copertina speciale (col titolo del lavoro)	» 2.500

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. XXVII, fasc. 3-4 - Ferie 1959 (Settembre-Ottobre)

Chimica. — *Proprietà e struttura di un nuovo metallo-carbonile: il Vanadio-esacarbonile* (*). Nota (**) di GIULIO NATTA, RAFFAELE ERCOLI, FAUSTO CALDERAZZO, ANGEL ALBEROLA (***), PAOLO CORRADINI e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata dal Socio G. NATTA.

Era noto finora che l'attitudine a formare metallo-carbonili è una caratteristica posseduta unicamente dagli elementi di transizione nei gruppi dal VI all'VIII del sistema periodico e dai metalli alcalini e alcalino terrosi (1). All'infuori degli elementi di questi gruppi l'unico metallo carbonile di cui si abbia avuto notizia è un carbonile di rame $[\text{Cu}(\text{CO})_3]_2$ della cui esistenza, comunicata nel 1944 e successivamente smentita [1], si trova ancora menzione nella letteratura recente [3].

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano - Centro Studi di Chimica Industriale del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Pervenuta all'Accademia l'8 ottobre 1959.

(***) Il prof. A. Alberola, dell'Istituto di Chimica «Alonso Barba» di Madrid ha partecipato al presente lavoro usufruendo di una borsa di studio della Fondazione spagnola «Juan March».

(1) In generale i «carbonili» dei metalli alcalini e alcalino-terrosi come ad esempio $[\text{KCO}]_n$, $\text{Ca}(\text{CO})_2$ ecc. vengono considerati come un gruppo a se stante. Tali composti, in genere poco studiati, hanno proprietà del tutto diverse da quelle dei carbonili dei metalli di transizione. Solo quest'ultimi, infatti, hanno le caratteristiche degli autentici composti covalenti come la volatilità ed una apprezzabile solubilità nei solventi apolari.

Nel corso di nuove ricerche sulle reazioni dell'ossido di carbonio con composti contenenti metalli di transizione [2], noi abbiamo isolato un composto del Vanadio al quale si doveva attribuire la formula $[V(CO)_6]_n$ in base a determinazioni analitiche più volte confermate. Ricerche successive ci hanno consentito di accertare che il composto da noi isolato è monomero ($n = 1$), per cui esso deve essere considerato come il Vanadio esacarbonile di formula $V(CO)_6$.

La scoperta di questo nuovo metallo-carbonile sembra di particolare interesse scientifico sia perché si tratta del primo esempio sicuro di un carbonile di metallo di transizione non appartenente ai gruppi dal sesto all'ottavo del sistema periodico, sia perché per la prima volta nella chimica dei metallo carbonili si trova un esempio di paramagnetismo. Infatti, a differenza dei metallo carbonili precedentemente noti, che sono tutti diamagnetici [3], il Vanadio esacarbonile risulta paramagnetico. In questa Nota descriviamo le principali proprietà fisiche e chimiche del Vanadio esacarbonile e comunichiamo i risultati ottenuti nella determinazione della sua struttura per via Röntgenografica. La descrizione dettagliata dei metodi adottati per la preparazione e l'isolamento del composto saranno descritti in una Nota successiva [2].

PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE DEL VANADIO ESACARBONILE. - Il Vanadio esacarbonile è un solido cristallino di colore verde-nero e di odore caratteristico, ingrato, simile a quello del dicobalto ottacarbonile. Esso si ossida rapidamente all'aria, talvolta con auto-ignizione, e perciò deve essere manipolato in atmosfera inerte. Il composto si conserva indefinitamente in fiale saldate in atmosfera di azoto, preferibilmente mantenute al riparo dalla luce ed a bassa temperatura ($0 \div -5^\circ C$). Per riscaldamento in capillare saldato sotto azoto, il Vanadio esacarbonile comincia a decomporsi, senza fondere, intorno ai $70^\circ C$, depositando sulle pareti uno specchio metallico. Il composto è notevolmente volatile e può essere sublimato rapidamente per riscaldamento a $45-60^\circ C$ nel vuoto da 10 a 20 mm Hg.

Misure di suscettività magnetica ⁽²⁾ hanno dato il seguente risultato:

$$\chi_g = +6,14 \pm 0,05 \text{ a } 20,0^\circ C \quad \mu \simeq 1,73 \text{ B. M.}$$

in base al quale si deduce che nella molecola è presente un elettrone non accoppiato.

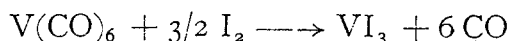
Il Vanadio esacarbonile è poco solubile negli idrocarburi anche aromatici (solubilità in $C_6H_6 \simeq 1\%$ a $20^\circ C$) e le soluzioni così ottenute non sono stabili ma danno luogo a un lento sviluppo di ossido di carbonio, catalizzato dalla luce.

I solventi elettrone-donatori, come ad esempio metanolo, acetone, tetra-idrofurano e piridina, reagiscono con il Vanadio esacarbonile provocandone

(2) Ringraziamo vivamente il prof. Renato Cini, dell'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Firenze, per il suo prezioso contributo nell'eseguire le misure magnetiche.

la dismutazione che avviene con rapido sviluppo di una parte dell'ossido di carbonio contenuto nel composto. Per mezzo di questa reazione, che sarà descritta dettagliatamente in seguito, abbiamo potuto isolare il composto $\text{Ni}(\text{o. fenantrolina})_3[\text{V}(\text{CO})_6]_2$ caratterizzato dalla presenza dell'anione esacarbonilvanadato $[\text{V}(\text{CO})_6]^{-1}$ isoelettronico con i ben noti anioni carbonilmetallati $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{-2}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-2}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{-1}$.

Analogamente a quanto accade per altri metallo-carbonili, il Vanadio esacarbonile è prontamente ossidato dallo iodio in soluzione di solventi organici. La reazione, che avviene secondo lo schema:



porta allo sviluppo quantitativo dell'ossido di carbonio e perciò è stata da noi utilizzata per l'analisi quantitativa del composto.

ANALISI DEL VANADIO ESACARBONILE. — In un'apparecchiatura adatta alle determinazioni gas-volumetriche, si introducono 10 cm³ di toluolo e 0,1173 g di Vanadio esacarbonile bisublimato, operando in atmosfera di ossido di carbonio. Dopo termostattizzazione a + 15°C, si introducono lentamente nell'apparecchio, per aspirazione, 10 cm³ di una soluzione toluenica di iodio al 4%, avendo cura di evitare uno sviluppo di gas troppo tumultuoso. Cessato lo sviluppo di gas si mantiene ancora in agitazione la sospensione per circa 1 ora. Risultano sviluppati 71,3 Ncm³ di gas che, all'analisi cromatografica, risulta essere ossido di carbonio esente da altri componenti (teorico 72,1 Ncm³). La sospensione toluenica contenente il Vanadio viene trattata con 200 cm³ di acqua ed evaporata a secchezza. Sul residuo si determina volumetricamente il Vanadio secondo il metodo descritto da Hammer [4]. Le determinazioni quantitative sono state eseguite per due volte su campioni provenienti da due diverse preparazioni ottenendo i seguenti risultati:

CO 76,0; 76,3% calcolato per $\text{V}(\text{CO})_6$ 76,73

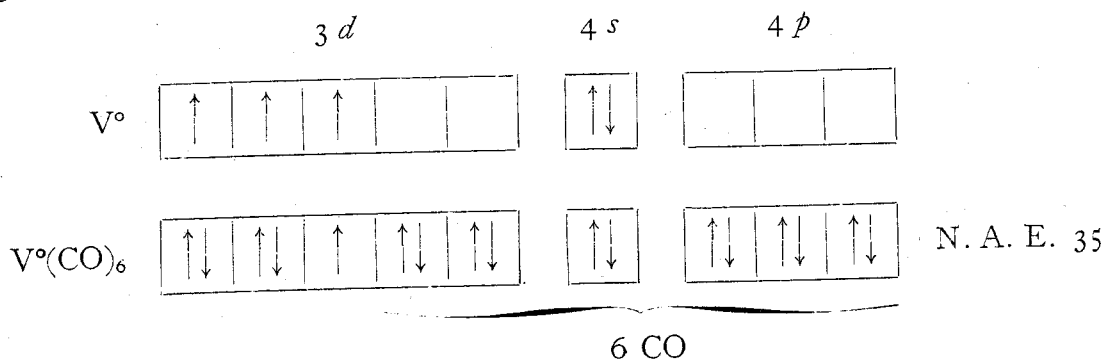
V 23,41; 22,48% calcolato per $\text{V}(\text{CO})_6$ 23,26.

PREPARAZIONE ED ANALISI DELL'ESACARBONIL-VANADATO DI TRI-O. FENANTROLINA-NICHEL. — Operando in atmosfera di azoto, 0,760 g di $\text{V}(\text{CO})_6$ sublimato vengono introdotti in un pallone della capacità di 250 cm³ e trattati, sotto agitazione, con una sospensione costituita da 100 cm³ di etere etilico e 80 cm³ di una soluzione acquosa al 4% di $\text{Ni}(\text{o. fen.})_3\text{Cl}_2$. Si forma immediatamente un precipitato di colore rosso-bruno che, sempre sotto azoto, viene filtrato, lavato più volte con acqua disaerata, poi con etanolo e con etere anidro ed infine essiccato per breve aspirazione alla pompa. Si raccolgono per infilamento in atmosfera di azoto g 0,81 di prodotto secco (resa 45% del Vanadio impiegato). Il composto si presenta come una polvere rossa che all'aria si decompone lentamente e che, per riscaldamento in capillare saldato

sotto azoto, sembra restare inalterata fino a 175° C dopo di che si decompone ed annerisce senza fondere.

Analisi:	Ni	V	CO	N
trovato	5,60	9,53	31,02	8,04
calcolato	5,66	9,83	32,41	8,12.

STRUTTURA E PESO MOLECOLARE DEL VANADIO ESACARBONILE. - I metalli carbonili noti finora obbedivano alla regola del raggiungimento della configurazione a gas nobile e contenevano solo elettroni accoppiati. In base a tali elementi si poteva supporre per analogia che il Vanadio esacarbonile avesse la formula dimera $(\text{CO})_6\text{V}-\text{V}(\text{CO})_6$, capace di soddisfare entrambe le condizioni suddette. In tal caso però si sarebbe dovuto attribuire a ciascun atomo di Vanadio il numero di coordinazione 7, numero che si incontra raramente nella chimica dei composti di coordinazione. La presenza di un elettrone spaiato e la volatilità del composto, superiore anche a quella del cromoacarbonile sicuramente monomero, erano in contrasto con l'ipotesi che al Vanadio esacarbonile si dovesse attribuire la formula dimerica. Una formulazione monomerica faceva invece prevedere per il Vanadio esacarbonile una struttura ottaedrica con sei molecole di ossido di carbonio vincolate all'atomo metallico da sei orbitali ibridi equivalenti di tipo d^2sp^3 come indicato nel seguente schema



Tale schema è identico a quello proposto da Fischer [5] per il Vanadio dibenzene, composto che sarebbe da considerare isoelettronico con il Vanadio esacarbonile ora descritto.

Poiché la determinazione del peso molecolare per via crioscopica presentava notevole difficoltà a causa della scarsa solubilità del composto negli idrocarburi e dell'instabilità delle soluzioni così ottenute, abbiamo ritenuto più utile accertare contemporaneamente il peso molecolare e la struttura del Vanadio esacarbonile per mezzo dell'analisi Röntgenografica di cristalli singoli.

Data la estrema decomponibilità del prodotto e la morfologia irregolare, abbiamo eseguito spettri di rotazione di differenti cristalli in capillari di Lindemann, fino ad individuare un cristallo orientato lungo un asse razionale. La tecnica adottata è già stata descritta in un precedente lavoro [6]. Abbiamo

così ottenuto le seguenti costanti della cella elementare:

$$a' = 13,61 \text{ \AA} \text{ (asse di rotazione)} ; c = 6,47 \text{ \AA} \text{ (} c \text{ sen } \beta = 5,69 \text{ \AA)} ; \\ b = 11,28 \text{ \AA} ; \alpha = 90^\circ ; \gamma = 90^\circ ; \beta = 118^\circ 23'.$$

L'angolo β era stato dedotto con metodi standard [7] dagli spettri Weissenberg di equiinclinazione sugli strati con $h = 0, 1, 2$. Poiché risultava $|F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)|$, il cristallo doveva ritenersi avere almeno simmetria monoclinica [8]; il rapporto tra i valori di c e di a' , eguale a $-\cos \beta$, dava tuttavia l'indicazione dell'esistenza di un'altra terna primitiva di assi della cella, di cui due coincidenti con b e c , ed il terzo di lunghezza pari ad $a' \text{ sen } \beta$, ortogonali tra loro. Essendo la cella descrivibile anche sulla base di una terna trirettangola di assi, poteva il gruppo spaziale appartenere anche al sistema ortorombico.

Effettivamente si è ottenuta, dopo ripetuti tentativi, la centratura di un cristallo lungo uno degli assi a terna trirettangola a, b e c . Essendo risultato: $|F(hkl)| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)| = |F(hk\bar{l})|$, è stata confermata l'ipotesi che il gruppo spaziale fosse ortorombico. Inoltre dalle estinzioni sistematiche dei riflessi con $h = 0$ e $k + l = 2n + 1$ e con $l = 0$ e $h = 2n + 1$, risulta che possibili gruppi spaziali della cella sono, univocamente, il gruppo $Pnma$ o il sottogruppo $Pn2_1a$ [8]. La densità sperimentale dei cristalli, determinata con il metodo dei liquidi pesanti [9], risulta $1,65 \text{ gr/cm}^3$, e pertanto il numero N di unità $V(\text{CO})_6$ contenute per cella elementare corrisponde a 4 (3,96 in base alla densità sperimentale). Essendo, per entrambi i possibili gruppi spaziali, 4 le posizioni equivalenti che si corrispondono attraverso operazioni di simmetria con traslazione, si deduce che il composto ha una struttura monomerica, con peso molecolare 219,02. Se in particolare il gruppo spaziale è $Pnma$ (che presenta 8 posizioni generali equivalenti) la molecola deve contenere un centro o un piano di simmetria.

Le dimensioni della cella del $V(\text{CO})_6$ da noi trovate dimostrano una evidente analogia con quelle degli analoghi esacarbonili monomerici di cromo, tungsteno e molibdeno [10], come risulta dalla seguente tabella.

TABELLA.

Confronto delle costanti reticolari del Vanadio esacarbonile con quelle degli esacarbonili monomerici dei metalli del gruppo VI A.

	a	b	c (in \AA)
$V(\text{CO})_6$	$11,97 \pm 0,02$	$11,28 \pm 0,01$	$6,47 \pm 0,02$
$Cr(\text{CO})_6$	11,72	10,89	6,27
$W(\text{CO})_6$	11,90	11,27	6,42
$Mo(\text{CO})_6$	12,02	11,23	6,48

In accordo con il fatto che il raggio atomico del Vanadio ($1,31 \text{ \AA}$) è superiore a quello del Cromo ($1,25 \text{ \AA}$), il volume della cella elementare del Vanadio esacarbonile (875 \AA^3) è maggiore di quello della cella del cromoesacarbonile (800 \AA^3).

Per verificare se l'analogia di struttura si spingeva alla configurazione e al modo di impacchettamento delle molecole, è sembrato opportuno eseguire spettri Weissenberg attorno agli assi di un cristallo di $\text{Cr}(\text{CO})_6$, corrispondenti a quelli attorno ai quali avevamo spettrato il composto in esame. In tal caso, essendo il numero atomico del cromo quasi eguale a quello del Vanadio ($Z_{\text{Cr}} = 24$, $Z_{\text{V}} = 23$), per entrambi i composti posizione e distribuzione delle intensità dei vari riflessi avrebbero dovuto essere praticamente coincidenti. Questo è quanto effettivamente si constata.

Abbiamo quindi assegnato al $\text{V}(\text{CO})_6$ una struttura del tutto analoga a quella dei già citati metallocarbonili.

A questi ultimi W. Rüdorff e U. Hofmann [10] avevano attribuito una struttura, descritta in termini del gruppo spaziale $Pn\ 2_1\ a$ (C_{2v}^9), in cui gli atomi di Cr occupano le posizioni in $x = 1/8$; $y = 1/4$; $z = 1/16$. L'accordo tra fattori di struttura calcolati ed osservati per tutti i riflessi ($h\ 0\ l$), da noi ottenuto per il $\text{V}(\text{CO})_6$ sulla base di un analogo impacchettamento, è risultato soddisfacente, e riteniamo pertanto che la struttura proposta per gli altri metallocarbonili sia sostanzialmente corretta, contrariamente a quanto affermato da Wyckoff [11]. Facciamo solo osservare che, con le coordinate degli atomi pesanti proposte e l'orientamento della molecola prescelto, la struttura può essere descritta in base al gruppo spaziale più simmetrico $Pnma$, che presenta appunto, in aggiunta agli elementi di simmetria del suo sottogruppo $Pn\ 2_1\ a$, un piano di simmetria in x , $1/4$, z [8].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. L. ROBINSON, K. R. STAINTHORPE, «Nature», 153, 24 (1944); Ibidem, 153, 593 (1944).
- [2] R. ERCOLI, F. CALDERAZZO, A. ALBEROLA. Lavoro non pubblicato.
- [3] J. W. CABLE, R. K. SHELINE, «Chem. Rev.», 56, 1 (1956).
- [4] H. L. HAMMER, «Met. Chem. Eng.», 17, 208 (1917).
- [5] E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER, «Chem. Ber.», 90, 250 (1957).
- [6] P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Accad. Naz. Lincei» (8), 26, 43 (1958).
- [7] M. J. BUERGER, *X-Ray Crystallography*, J. Wiley & Sons, New York 1949, 375.
- [8] *Int. Tab. for X-Ray Cryst.*, Birmingham (1952).
- [9] A. WEISSBERGER Ed., *Phys. Meth. of Org. Chem.*, vol. I, «Intersc. Publish. Inc.», New York (1949).
- [10] W. RÜDORFF, U. HOFMANN, «Zeit. Phys. Chem.», 351-370, B 28 (1935).
- [11] R. W. G. WYCKOFF, *Cryst. Structures*, «Intersc. Publish. Inc.», New York, Sect. I (1948).

RENDICONTI – Ferie 1959 (Settembre–Ottobre)

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

INDICE

NATTA G., ERCOLI R., CALDERAZZO F., ALBEROLA A., CORRADINI P. e ALLEGRA G., Proprietà e struttura di un nuovo metallo-carbonile: il Vanadio-esacarbonile (pres. dal Socio *G. Natta*) Pag. 107

NOTE PRESENTATE DA SOCI

KRZYŻAŃSKI M. e SZYBIAK A., Construction et étude de la solution fondamentale de l'équation linéaire du type parabolique dont le dernier coefficient est non borné. Nota II (pres. dal Socio *M. Picone*) » 113

SEBASTIÃO e SILVA J., Sur le calcul symbolique des opérateurs différentiels à coefficients variables. Nota II (pres. dal Socio *M. Picone*) » 118

PIOZZI F., CECERE M. e MERLINI L., Indazilcarbinoli secondari (pres. dal Socio *A. Quilico*) » 123

DI MODICA G., ROSSI P. F. e RIVERO A. M., Su componenti flavonoidi isolati da *Taxus baccata* L. Nota II (pres. dal Socio *A. Quilico*) » 127

CALLEGARI E. e MONESE A., La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del Massiccio del Gran Paradiso. Nota II (pres. dal Socio *A. Bianchi*) » 131

COLOMBO G. e CECCHINI S., Ricerche sull'osmoregolazione nelle anguille gialle e nelle anguille argentine (pres. dal Corrisp. *U. D'Ancona*) » 136

LENTINI R., Ricerche sul metabolismo del glicogeno negli spermidi di *Ciona intestinalis* (Ascidie) (pres. dal Socio *G. Cotronei*) » 138

PATRICOLO E., Azione della idrossilamina sullo sviluppo di uova di *Ciona intestinalis* (Ascidie) (pres. dal Socio *G. Cotronei*) » 143

ABBONAMENTI

Il prezzo dell'abbonamento per i Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali per l'anno 1959 è il seguente:

Italia: **L. 12.000** — Estero: **L. 13.000**

Gli abbonati possono chiedere l'invio raccomandato dietro aggiunta di lire 500 per l'Italia e di lire 1.200 per l'Estero.

Per i singoli fascicoli e per l'annate arretrate, rivolgersi all'Accademia Nazionale dei Lincei - Ufficio Pubblicazioni - Via della Lungara, 10 - Roma - Tel. 652-425.

R. Morghen, *Cancelliere dell'Accademia, Direttore responsabile.*

Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 2113 del 24-4-1951.
Spedizione in Abbonamento Postale Gruppo III.