ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

dove la $\psi(\theta - s)$ sarà decrescente al crescere di s. Posto $\theta = 2n\pi + \vartheta$ (dove n è intero positivo o nullo, e ϑ è compreso fra 0 e 2π) e spezzando l'integrale in $n+1$ integrali negli intervalli rispettivi

$$(0\,,2\pi)\,,(2\pi\,,4\pi)\,,\ldots\,,(2n\pi\,,2n\pi+\vartheta)\,,$$

si verifica facilmente che ognuno degli integrali ha valor positivo e differisce da zero di una quantità finita: sicchè l'ultimo membro della (3), al crescere di θ, diverrà maggiore di qualsiasi quantità assegnata.

Cristallografia. — *Sulla forma cristallina del trinitrotoluolo* α. Nota del Corrispondente E. Artini [1].

È noto come in questi ultimi tempi sia riuscito, al prof. Körner e al suo collaboratore dott. Contardi, di preparare tre nuovi trinitrotoluoli, i quali, coi tre già conosciuti da parecchio tempo, completano la serie dei sei isomeri possibili per questo composto [2]. Dato il grandissimo interesse che, dal punto di vista morfotropico, poteva presentare una serie così completa, ne intrapresi, anche per gentile sollecitazione dello stesso prof. Körner, lo studio cristallografico, integrandolo, naturalmente, con quello della più vasta coorte dei relativi prodotti di-nitro-alogeno-sostituiti, e dei tre trinitro-benzoli, uno solo dei quali, il simmetrico, era stato finora oggetto di indagine cristallografica. Alcuni dei risultati da me ottenuti furono già riferiti, in forma sommaria, a scopo di identificazione delle relative sostanze, nella seconda delle citate Note del prof. Körner; altri saranno fatti conoscere in breve. In via preliminare ritenni utile di riprendere in esame anche i prodotti antecedentemente noti; e fu bene, perchè appunto per il più conosciuto di tutti, l'α-trinitrotoluolo, potei rilevare come fossero affatto incompleti e gravemente inesatti i dati cristallografici accettati finora.

Benchè la sostanza sia nota da molti anni, e venga preparata su larghissima scala, per l'impiego che se ne fa come esplosivo, l'unico che l'abbia studiata cristallograficamente sembra essere, per quanto mi consta, il Friedländer [3].

[1] Pervenuta all'Accademia il 14 settembre 1915.

[2] G. Körner e A. Contardi, *La trinitrobenzina vicinale 1.2.3, un nuovo trinitrotoluene, e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti* (Rendic. d. R. Accad. d. Lincei, seduta del 22 nov. 1914); idem idem, *Il quinto trinitrotoluene* (ε) *e prodotti dinitroalogeno-sostituiti corrispondenti* (ibidem, seduta del 2 maggio 1915).

[3] P. Friedländer, *Krystallographische Untersuchung einiger organischen Verbindungen.* Zeitschrift für Kryst., vol. III, ann. 1879, pag. 168.

Secondo questo autore, la sostanza sarebbe rombica, con

$$a : b : c = 0.7586 : 1 : 0.5970 \;;$$

le forme osservate sono:

$$\{010\}, \{110\}, \{210\}, \{011\}.$$

Quanto ai valori angolari, i soli da lui esposti (senza indicazione del numero e dei limiti delle osservazioni) sono i seguenti:

	Misurato	Calcolato
(110) · (010)	52°.49′	*
(011) · (010)	59 .10	*
(210) · (010)	69 .26	69°.14′

I cristalli, non si sa da quale solvente ottenuti, erano sottilmente tabulari secondo {010}.

Io ebbi dal prof. Körner molti e magnifici cristalli, ottenuti per lentissima evaporazione da miscela di etere e alcool; altri, non meno belli, ottenni io stesso in numerosissime cristallizzazioni, da etere acetico, o da acetone, sia puri, sia misti a poco acido acetico glaciale. Dalla osservazione e dalla misura precisa di parecchi cristalli delle varie preparazioni potei ricavare con sicurezza la conclusione che la sostanza non è rombica, ma pseudo-rombica.

Sistema monoclino, cl. prismatica:

$$a : b : c = 1.64047 : 1 : 0.61936$$

$$\beta = 89°.29'.9''.$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{110\}, \{201\}, \{101\}, \{\bar{1}01\}, \{\bar{3}41\}, \{541\}, \{741\}.$$

L'abito dei cristalli è più o meno tabulare secondo {100}, sempre allungato secondo l'asse y; un tipo assai comune è quello rappresentato, in projezione sulla {010}, dalla fig. 1. Le forme parallele all'asse y si presentano con facce abbastanza piane e nitide, suscettibili di misure di soddisfacente precisione; solo {201} ha talvolta sviluppo subordinato, e può anche mancare o essere affatto lineare. Piane e brillanti sono pure le facce di {110} e {$\bar{3}$41}; non altrettanto può dirsi degli altri due prismi obliqui {541} e {741}, per i quali è anzi caratteristica una curvatura che talvolta rende incerta e malagevole la misura. Questo vale specialmente per l'ultima delle due forme sopra ricordate, le cui facce in moltissimi casi non sono affatto misurabili, tanto che il simbolo non ne può venir determinato se non per via delle due zone [100 · $\bar{3}$41] e [201 · 34$\bar{1}$]. Tale curvatura serve egregiamente, senza bisogno di alcuna misura, per orientare i cristalli, data la for-

tissima differenza di aspetto delle facce di {541} e {741} in confronto a quelle di {$\bar{3}$41}, la cui nitidezza niente lascia a desiderare.

Lo studio morfologico è però assai spesso complicato dalla frequente esistenza di una geminazione secondo {100}, talora anche polisintetica, a lamelle alternanti; l'aspetto di un gemello, di due soli individui, quale comunemente si osserva, è rappresentato, sempre in projezione su (010), dalla fig. 2.

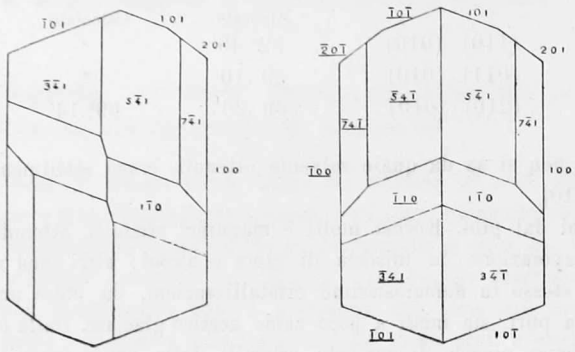

Fig. 1. Fig. 2.

Nella tabella che segue sono esposti i risultati delle osservazioni, posti a raffronto coi valori calcolati dalle mie costanti. Benchè la corrispondenza possa dirsi perfettamente soddisfacente, e sia tale da non lasciar dubbio sul grado di simmetria, ho voluto a questo proposito tentar la riprova, con la osservazione delle figure di corrosione. Queste, che sulla {100} si ottengono con tutta facilità mediante alcool assoluto freddo, si presentano come fossette a contorno trapezio, simmetriche rispetto alla traccia di {010}, ma non rispetto alla traccia di {001}.

TABELLA.

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(100) . (110)	14	58°.30′ — 58°.47′	58°.38′	*
(110) . ($\bar{1}$10)	4	62 . 34 — 62 . 59	62 . 46	62°. 44′
(100) . (101)	15	68 . 36 — 69 . 1	68 . 52	*
($\bar{1}$00) . ($\bar{1}$01)	17	69 . 29 — 69 . 58	69 . 46	*
(101) . ($\bar{1}$01)	7	41 . 9 — 41 . 32	41 . 18	41 . 22
(101) . (110)	4	79 . 4 — 79 . 17	79 . 10	79 . 11
($\bar{1}$01) . ($\bar{1}$10)	7	79 . 25 — 79 . 56	79 . 40	79 . 38
(201) . (100)	11	52 . 21 — 52 . 48	52 . 39	52 . 37
(201) . ($\bar{1}$01)	2	57 . 15 — 57 . 33	57 . 24	57 . 37
(201) . (110)	3	71 . 33 — 71 . 44	71 . 37	71 . 35
($\bar{3}$41) . ($\bar{1}$00)	17	67 . 5 — 67 . 24	67 . 12	67 . 11
($\bar{3}$41) . ($\bar{1}$10)	10	21 . 18 — 21 . 30	21 . 24	21 . 18
($\bar{3}$41) . ($\bar{1}$01)	13	62 . 31 — 62 . 50	62 . 41	62 . 45
($\bar{3}$41) . (101)	5	79 . 12 — 79 . 35	79 . 28	79 . 31
($\bar{3}$41) . (34$\bar{1}$)	2	62 . 30 — 62 . 36	62 . 33	62 . 32
(541) . (100)	11	54 . 19 — 54 . 36	54 . 27	54 . 38
(541) . (110)	4	18 . 14 — 19 . 12	18 . 45	18 . 45
(541) . (101)	8	60 . 16 — 60 . 35	60 . 23	60 . 26
(541) . ($\bar{3}$41)	2	58 . 13 — 58 . 14	58 . 13 ½	58 . 11
(541) . (34$\bar{1}$)	2	40 . 8 — 40 . 16	40 . 12	40 . 3
(741) . (100)	8	44 . 18 — 45 . 12	44 . 51	45 . 13
(741) . (110)	1	—	21 . 44	21 . 47
(741) . (201)	3	49 . 54 — 50 . 22	50 . 4	50 . 18
(741) . ($\bar{3}$41)	1	—	67 . 29	67 . 36
(741) . (34$\bar{1}$)	3	42 . 19 — 42 . 27	42 . 22	41 . 55
(101) . ($\underline{\bar{1}0\bar{1}}$)	3	42 . 3 — 42 . 24	42 . 11	42 . 16
($\bar{1}$01) . ($\underline{10\bar{1}}$)	2	40 . 14 — 40 . 48	40 . 31	40 . 28
(101) . ($\underline{10\bar{1}}$)	1	—	0 . 55	0 . 54
($\bar{3}$41) . ($\underline{34\bar{1}}$)	5	45 . 26 — 45 . 41	45 . 33	45 . 37
(541) . ($\underline{\bar{5}4\bar{1}}$)	2	70 . 56 — 71 . 00	70 . 58	70 . 45

P. sp. = 1.654 (1) $\chi = 8.4181$

P. mol = 227.07 $\psi = 5.1315$

V. = 137.29 $\omega = 3.1782$

(1) Determinato con la bilancia di Westphal, in soluzione di Thoulet, sopra frammenti di cristallo assolutamente limpidi e privi di inclusioni.

Se si vogliono confrontare i dati di Friedländer coi miei, basta notare che le forme

$$\{010\}\,;\{110\}\ ;\ \{210\}\ ;\ \{011\}\ \text{(Friedländer)}$$

corrispondono rispettivamente a

$$\{100\}\,;\{201\}\,;\{101\}\,\{\bar{1}01\}\,;\{110\}\ \text{(Artini)}.$$

Le costanti di quell'autore, trasformate secondo la nuova orientazione, diventano allora:

$$a : b : c = 1.6753 : 1 : 0.6354$$
$$\beta = 90^{\circ}.00'.$$

Le proprietà ottiche della sostanza sono tali che spiegano perfettamente come Friedländer, non potendo fondarsi abbastanza sui caratteri morfologici, data la imperfezione dei suoi cristalli, abbia concluso col ritenerli rombici. Io ho infatti constatato che, corrispondentemente alle precedenti osservazioni del già più volte citato autore, il piano degli assi ottici è parallelo a $\{010\}$, e le bisettrici acute, negative, sono sensibilmente normali a $\{100\}$; una dispersione inclinata di esse non si rileva in misura tale da poter essere con sicurezza affermata. La dispersione degli assi ottici è abbastanza forte: $\varrho < v$.

Parvemi non inutile di confrontare anche, fin da ora, le costanti di questa sostanza con quelle del trinitrobenzolo simmetrico, dal quale essa non differisce se non per la sostituzione di un $—CH_3$ ad un $—H$.

Il trinitrobenzolo 1.3.5 fu prima studiato dallo Friedländer stesso e i risultati delle sue ricerche sono esposti nella sua Nota più sopra citata, a proposito del trinitrotoluolo.

Il prof. Groth, più tardi, fece ristudiare la sostanza nel suo laboratorio, prima da Peruzzi e poi da Wagner; ma questi giunsero solo a confermare, completandoli, i risultati del primo autore. Se si adottano, come fece Groth per il confronto col trinitrofenolo [1], la orientazione e le costanti di Peruzzi

[*sistema rombico, cl. bipiramidale:*
$a : b : c : = 0.9487 : 1 : 0.7269$] [2] ,

è ben difficile di trovar qualche relazione col trinitrotoluolo. Ma qualora nelle costanti di Peruzzi si moltiplichi per 2 il parametro fondamentale sull'asse x,

[1] P. Groth. *Einleitung in die chemische Krystallographie.* Leipzig, 1904, pag. 41.
[2] Idem, *Chemische Krystallographie.* Vol. IV. (Bozze di stampa gentilmente comunicate dall'autore al prof. Körner e a me).

si ottengono, per il rapporto degli assi topici, dei valori la cui analogia con quelli del trinitrotoluolo α risulta senz'altro evidente:

P. sp. =	1.688 (Gossner)	$\chi = 8.5504$
P. mol =	213.054	$\psi = 4.5064$
V. =	126.22	$\omega = 3.2757$

Il grado di simmetria delle due sostanze è bensì diverso, ma non bisogna dimenticare che il trinitrotoluolo α è pseudorombico, con $\beta = 89\,{}^1/_2{}^\circ$; e quanto al trinitrobenzolo simmetrico, esso, secondo quanto riporta Groth (loc. cit.) dalle osservazioni dei suoi allievi, presenta per la distribuzione delle facce di bipiramide « *ein monoklines Ansehen* », che viene ad essere reso anche più manifesto « *durch zwillingsähnliche Parallelverwachsung nach* {100} ». Nè io, per mio conto, potrei modificare una parola di tali conclusioni, dopo aver misurato alcuni perfettissimi cristalli di trinitrobenzolo 1.3.5; gli angoli tra i pinacoidi di questa sostanza sono infatti *rigorosamente* eguali a 90°, ma la distribuzione delle facce è spesso perfettamente monoclina.

Geometria. — *Le varietà algebriche con indice di singolarità massimo.* Nota I di Gaetano Scorza, presentata dal Corrispondente G. Castelnuovo [1].

È noto, per un teorema classico di Poincaré, che, se una varietà algebrica contiene $\mu + 1$ ($\mu \geq 2$) integrali ellittici linearmente dipendenti, ne contiene senz'altro infiniti; ed è pur nota la dimostrazione geometrica estremamente elegante che di questo teorema ha dato il Severi, valendosi dell'osservazione che il sistema congiungente e il sistema intersezione di due sistemi regolari di integrali riducibili appartenenti a una stessa varietà algebrica sono anch'essi regolari [2]. Anzi dalla dimostrazione del Severi risulta che, se quei $\mu + 1$ integrali ellittici sono a μ a μ indipendenti, l'infinità degli integrali ellittici, a cui essi dànno luogo — come dice il Severi — mediante operazioni interne di proiezione e sezione, è assimilabile a quella dei vertici di una *rete di Möbius* appartenente a un $S_{\mu-1}$.

Di qua non si è autorizzati a dedurre che se una varietà algebrica di irregolarità superficiale $p > 1$ contiene $p + 1$ integrali ellittici, a p a p indipendenti, ad ogni suo integrale semplice di 1ª specie sono infinitamente

[1] Pervenuta all'Accademia il 17 settembre 1915.

[2] Severi, *Sugli integrali abeliani riducibili* [Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, ser. 5ª, vol. XXII (1° sem. 1914), pp. 581-587 e pp. 641-651].