

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

1.	Berl A 612;	1917.0;	2 ^h 6 ^m 22.15 ^s	;	+ 15° 59' 38.2";	Rid. all.a :	+ 0.60;	+ 5.6
2.	" 606	" ;	2 4 49.21	;	+ 16 50 7.6;	" :	+ 0.58;	+ 5.7
3.	" 593	" ;	2 1 10.73	;	+ 17 15 15.9;	" :	+ 0.57;	+ 5.6
4.	" 587	" ;	1 59 9.32	;	+ 17 51 18.5;	" :	+ 0.57;	+ 5.5

(senza μ e μ')

Il moto dell'astro verso Ovest aumenta e quello verso Nord decresce, donde tende al tramonto in vivo crepuscolo serotino, e fra breve sarà astro del mattino.

Cristallografia. — *Il polimorfismo della dinitrotoluidina*
 $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$. Nota I del Socio E. ARTINI.

Questa sostanza mi fu affidata per lo studio cristallografico dai professori Körner e Contardi, i quali la ottennero nel corso delle loro ricerche sui trinitroderivati del benzolo e del toluolo, mediante riduzione del trinitrotoluolo α (*tritolo*) con solfuro ammonico, seguendo il processo che espongo qui, come dai due autori mi fu comunicato.

« Grammi 500 di tritolo, finamente polverizzato, vennero sospesi in gr. 3000 di alcool a 94 %; indi si aggiunse, agitando energicamente mediante un agitatore meccanico, il solfuro ammonico in soluzione acquosa concentrata, nella quantità calcolata per ridurre un solo nitrogruppo. L'introduzione del solfuro era regolata in modo che la temperatura non superasse mai, durante tutto il processo, i 60°. A riduzione finita si distillava l'alcool, e si versava il residuo in molt'acqua (10 litri d'acqua per gr. 500 di tritolo). Il precipitato rimastó indisciolto veniva raccolto su filtro, lavato e cristallizzato da acido cloridrico diluito bollente, affine di separare la dinitrotoluidina dal solfo. Per neutralizzazione della soluzione cloridrica con ammoniaca precipita la toluidina cercata, la quale, ricristallizzata da alcool bollente, fonde a 173°. Evaporando la soluzione acquosa, dalla quale si è separato il prodotto greggio, si ottiene un secondo prodotto, accessorio, che è la nitrotoluilendiamina $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$, la quale si purifica assai facilmente con ulteriori cristallizzazioni dall'acqua ».

Le proprietà morfologiche e fisiche della dinitrotoluidina così ottenuta variano considerevolmente, come già il prof. Körner aveva potuto notare, secondo le condizioni nelle quali essa vien fatta cristallizzare. Lo studio lungo e accurato che ebbi modo di farne, facilitato grandemente dalla cospicua quantità di sostanza messa gentilmente a mia disposizione dallo stesso prof. Körner, mi permise di riconoscere per questa sostanza ben quattro diverse fasi cristalline; tre di queste (δ , γ , β) che più o meno facilmente

si ottengono e si conservano alla temperatura ordinaria, furono da me studiate morfologicamente e fisicamente; mentre questo non mi è riuscito con la quarta (α), ch'è quella che si ottiene per fusione, ed è stabile solo fra 148° e 173° C.

Esporrò prima i risultati delle osservazioni fatte sopra ognuna delle fasi, o modificazioni, prese singolarmente; dirò poi della relativa stabilità e delle trasformazioni dell'una nell'altra.

FASE δ . — Si ottiene facilmente per evaporazione lenta di una soluzione satura a freddo in miscela di etere ed alcool.

Sistema rombico (cl. bipyramidale?).

$$a:b = 0.7935:1.$$

Forme osservate:

$$\{010\}, \{001\}, \{110\}.$$

I cristalli sono prismatici, per lo più sensibilmente allungati, fino ad essere aghiformi, secondo la direzione dell'asse verticale. Alle estremità sono terminati soltanto da una faccetta di base, per modo che non fu possibile determinare il valore del parametro fondamentale sull'asse z .

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(110). (110)	10	76.42' - 77.9'	76.52'	*
(110). (110)	2	102.53 - 103.6	102.59 1/2	103.8'
(010). (110)	17	51.12 - 52.1	51.36	51.34
(110). (001)	4	89.48 - 90.10	89.58 1/2	90.

Sfaldatura facilissima e perfetta secondo $\{001\}$.

La bisettrice dell'angolo acuto degli assi ottici, negativa, coincide, per tutti i colori, con l'asse z ; ma il piano degli A. O. per la luce rossa è incrociato con quello per la luce azzurra; e precisamente:

per la luce di Li il P. A. O. è $\{010\}$; l'angolo degli A. O. nell'aria è piuttosto piccolo;

per la luce di Na il P. A. O. è $\{100\}$; l'angolo degli A. O. è piccolissimo; per la luce di Tl il P. A. O. è ancora $\{100\}$; l'angolo degli A. O. è abbastanza grande.

La sostanza appare dunque uniassica per un colore giallo aranciato.

La birifrazione è fortissima. Il valore di α per la luce di Na è di poco superiore all'indice di rifrazione dell'olio di vaselina, ($n = 1.476$). Il colore d'insieme della sostanza, a luce riflessa, quando sia perfettamente pura, è un bellissimo giallo citrino.

Il pleocroismo è abbastanza sentito: all'asse y corrisponde il massimo assorbimento (giallo di orpimento, carico); minore è l'assorbimento per le direzioni degli altri due assi ($x = z =$ giallo citrino chiaro, leggermente traente al verdolino).

P. sp. = 1.524 (media di due determinazioni fatte con la soluzione di Klein: I^a. p. sp. = 1.523; II^a. p. sp. = 1.525).

FASE γ . — Si ottiene con tutta facilità per evaporazione da soluzioni sature a freddo in etere acetico o acetone, puri o misti con alcool.

Sistema triclino, cl. pinacoidale:

$$a:b:c = 0.8389:1:2.1764$$

$$A = 86^{\circ}.33 \frac{1}{2}'$$

$$B = 91.2$$

$$C = 90.30 \frac{1}{2}'$$

$$\alpha = 93^{\circ}.26'$$

$$\beta = 89.00$$

$$\gamma = 89.33.$$

Forme osservate:

$$\{001\}, \{111\}, \{113\}, \{1\bar{1}1\}, \{1\bar{1}3\}, \{1\bar{1}5\}, \{111\}, \{1\bar{1}\bar{1}\}, \{1\bar{1}3\}.$$

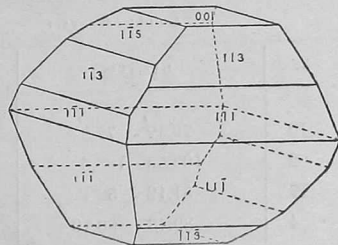


Fig. 1.

L'abito è vario: talora i cristalli sono tozzi, del tipo rappresentato nella fig. 1; altre volte sono invece marcatamente allungati secondo lo spigolo $[11\bar{1}.1\bar{1}\bar{1}]$.

Le facce della base sono ordinariamente nitidissime; quelle delle altre forme, pure di solito assai brillanti, sono sempre striate, e le immagini che esse riflettono al goniometro quasi costantemente multiple, per la frequenza di facce vicinali; così che la scelta è spesso difficile e incerta. A questo è dovuta la discordanza, abbastanza sensibile, tra le misure delle forme scelte come fondamentali, e quelle delle altre, a simbolo più complicato.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(111). (001)	6	71.58' - 72.18'	72.9'	*
(1 $\bar{1}$ 1). (001)	7	75.37 - 76.48	76.22	*
($\bar{1}$ 11). (001)	6	70.45 - 71.4	70.52	*
($\bar{1}\bar{1}$ 1). (001)	7	73.50 - 75.28	74.47	*
(111). (1 $\bar{1}$ 1)	6	76.14 - 76.42	76.31	*
(111). ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	4	93.6 - 93.15	93.10	93.12 $\frac{1}{2}$ '
(1 $\bar{1}$ 1). ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	5	95.36 - 95.51	95.44	95.49
($\bar{1}$ 11). ($\bar{1}\bar{1}$ 1)	6	75.40 - 75.56	75.46	75.50 $\frac{1}{2}$
(113). (001)	5	48.1 - 48.14	48.6	47.30 $\frac{1}{2}$
(1 $\bar{1}$ 3). (001)	9	49.48 - 51.3	50.37	50.14
($\bar{1}\bar{1}$ 3). (001)	6	49.40 - 49.53	49.46	49.6
(113). (1 $\bar{1}$ 3)	5	58.21 - 58.43	58.34	57.57
(1 $\bar{1}$ 3). ($\bar{1}\bar{1}$ 3)	4	72.5 - 72.20	72.11	71.29
(1 $\bar{1}$ 5). (001)	3	35.32 - 35.55	35.46	35.7 $\frac{1}{2}$
(001). (00 $\bar{1}$)	3	7.21 - 7.35	7.28	6.53
(111). ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	3	1.36 - 1.50	1.44	0.57
(113). ($\bar{1}\bar{1}\bar{3}$)	1	—	4.23	3.31

Sfaldatura facilissima e perfetta secondo {001}.

Le bisettrici acute, negative, del piano degli assi ottici sono quasi normali alla base; i piani degli A. O. per i diversi colori, abbastanza sensibilmente dispersi, non sono molto inclinati (meno per la luce azzurra, più per la rossa) sul piano di (100). Anche otticamente, dunque, questa fase è distintamente pseudorombica, così come è morfologicamente. La direzione di estinzione negativa sulla (001) fa con l'asse x gli angoli seguenti:

8°	per la luce azzurra
11°	" " gialla
16°	" " rossa.

Sulle lamine che mostrano la geminazione secondo (010) la inclinazione tra le estinzioni negative dei due individui è, naturalmente, di 16° per la luce azzurra, 22° per la gialla, 32° per la rossa. Questa forte dispersione, la quale fa sì che a luce bianca le lamine di sfaldatura basale non appaiano mai estinte per tutti i colori, permette di riconoscere tosto una laminetta di questa modificazione triclinica da una, pur tanto simile per tutto il resto, della modificazione rombica rossa (β), della quale sarà detto più avanti. La dispersione asimmetrica è del resto nettamente riconoscibile anche nella figura di interferenza a luce bianca.

L'angolo tra gli assi ottici è piccolo; la dispersione degli assi è forte: $\rho < \nu$. In una limpida laminetta di sfaldatura basale misurai:

$$\begin{aligned} 2E_a &= 36^\circ.30' \text{ (luce rossa)} \\ &45.1 \text{ (" gialla)} \\ &53.10 \text{ (" azzurra).} \end{aligned}$$

Il colore d'insieme a luce riflessa è per questa fase un bellissimo giallo arancione vivo. Sulla base il pleocroismo è assai evidente: all'estinzione negativa (diagonale corta, all'incirca, della sezione romba basale) corrisponde una tinta aranciata piuttosto chiara; alla positiva (diagonale lunga) un rosso arancione molto più carico.

$$\begin{aligned} P. \text{ sp.} &= 1.497 \text{ (}^1\text{)} \\ P. \text{ M.} &= 197.086 \\ V. &= 131.65 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi &= 3.4940 \\ \psi &= 4.1650 \\ \omega &= 9.0648. \end{aligned}$$

FASE β . — Si forma spesso, insieme con la γ , da soluzioni in etere acetico o in acetone, alla temperatura ordinaria; si ottiene pure mediante lentissimo raffreddamento di soluzione alcoolica bollente.

Sistema rombico, cl. bipyramidale:

$$a:b:c = 0.8557:1:1.1119.$$

Forme osservate:

$$\{001\}, \{110\}, \{111\}, \{112\}; \text{ incerta: } \{441\}.$$

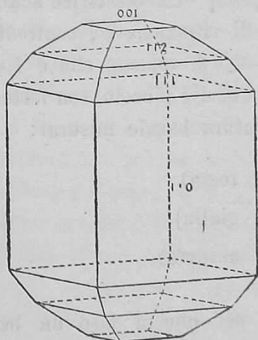


FIG. 3.

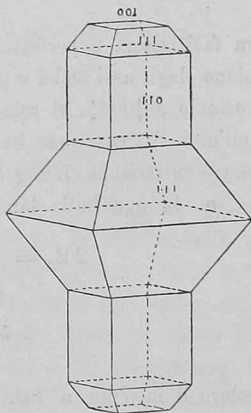


FIG. 4.

Vario è lo sviluppo delle diverse forme; l'abito più comune è quello rappresentato dalla fig. 3; la $\{112\}$ però manca spesso completamente. Fre-

(¹) Mezza di due determinazioni fatte con la soluzione di Klein su limpidissimi cristallini: I. p. sp. = 1.496; II. p. sp. = 1.498.

quenti anche i concrescimenti paralleli di individui di vario tipo, come p. es. quello della fig. 4, dove si vede un cristallo a tipo bipiramidato continuarsi alle due estremità dell'asse verticale in due più sottili individui prismatici.

Le facce della base e delle bipiramidi sono ordinariamente abbastanza nitide e piane: quelle del prisma verticale invece presentano spesso una forte poliedria, e sono striate orizzontalmente, o profondamente rigate per combinazione alternante con $\{111\}$, per modo che ben di rado si prestano a misure esatte. Assai dubbia è la forma $\{441\}$, osservata in un cristallo come smussamento dello spigolo $[110.111]$.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(111). (001)	13	59.29' - 59.59'	59.41'	*
(111). (111)	7	68.12 - 68.26	68.17	*
(111). (111)	5	81.35 - 82.23	81.56	81.59'
(111). (110)	2	30.12 - 30.36	30.24	30.19
(110). (110)	4	80.50 - 81.5	80.57	81.6
(112). (001)	6	40.18 - 41.5	40.35	40.32
(112). (112)	2	49.53 - 49.55	49.54	49.59
(112). (112)	2	59.5 - 59.6	59.5 $\frac{1}{2}$	59.11
(441). (001)	1	—	81.7	81.41

Sfaldatura facilissima e perfettissima secondo $\{001\}$.

Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{100\}$. La bisettrice acuta, negativa, è normale a $\{001\}$; il relativo indice di rifrazione α , confrontato con quello dell'olio di vaselina, ha un valore \approx di questo, che è 1.476. La birifrazione è fortissima. L'angolo degli assi ottici è piccolo, con forte dispersione: $\rho < \nu$. In una bella lamina di sfaldatura basale misurai:

$$2E_{\alpha} = 32^{\circ}.47' \text{ (luce rossa)}$$

$$42.59 \text{ (" gialla)}$$

$$52.21 \text{ (" azzurra)}.$$

Il colore d'insieme, a luce riflessa, è per questa fase un bel rosso aurora: cioè un poco più rosso e più carico di quello della fase γ , ma ad esso abbastanza simile perchè ad un osservatore non pratico possa sfuggire la differenza. Il pleocroismo è distinto: secondo gli assi x e z (diagonale corta della sezione basale e allungamento prismatico) l'assorbimento è minore, e il colore è un arancio vivo; secondo y (diagonale lunga) l'assorbimento è più forte, con una tinta rosso-aurora intensa. In lamine basali molto sottili

i due colori sono, naturalmente, più chiari, e cioè, rispettivamente, giallo chiaro e aranciato vivo.

$$P. \text{ sp.} = 1.495 \text{ (}^1\text{)}$$

$$P. \text{ M.} = 197.086$$

$$V. = 131.83$$

$$\chi = 4.4279$$

$$\psi = 5.1747$$

$$\omega = 5.7535.$$

RELAZIONI MORFOLOGICHE E FISICHE TRA LA FASE γ E LA β .

La rassomiglianza di aspetto delle due fasi non è soltanto esterna, ma ha le sue basi in profonde analogie morfologiche e fisiche. Anzitutto la fase γ triclinica è evidentissimamente pseudorombica; se poi in essa si divide per 2 il parametro fondamentale sull'asse z , il rapporto parametrico diventa:

$$a:b:c = 0.8389:1:1.0882$$

e gli assi topici:

$$\chi = 4.4022 \quad ; \quad \psi = 5.2476 \quad ; \quad \omega = 5.7105;$$

valori molto vicini agli omologhi della fase β rombica, che riporto qui per confronto:

$$a:b:c = 0.8557:1:1.1119$$

$$\chi = 4.4279 \quad ; \quad \psi = 5.1747 \quad ; \quad \omega = 5.7535.$$

Quanto ai simboli delle forme, per accordare le due fasi è forse meglio, inversamente, moltiplicare per due il parametro fondamentale sull'asse z della modificazione rombica; allora vediamo che nell'una (γ) la serie di complicazione è $\{111\} - \{113\} - \{115\}$, mentre nell'altra (β) è $\{112\} - \{114\}$. Questa è la causa dell'apparente mancanza di analogie angolari tra le due.

Notevolissima è poi la presenza in entrambe di una perfetta e facilissima sfaldatura basale, e la grandissima rassomiglianza nelle proprietà ottiche: salva la sensibile dispersione dei piani degli assi ottici nella triclinica, per tutto il resto che tocca alla orientazione ottica, al valore dell'angolo degli assi ottici, alla dispersione di questi e al pleocroismo, le due fasi non potrebbero presentare più distinte e più chiare analogie. Anche il p. sp. è quasi identico, essendo appena percettibile la differenza in meno per la fase stabile a più alta temperatura.

Altra prova delle relazioni che corrono tra le due modificazioni, malgrado il diverso grado di simmetria, si può trovare nelle frequenti associa-

(¹) Due determinazioni, in soluzione di Klein, con risultati identici.

zioni regolari di cristalli dell'una su cristalli dell'altra. La norma di queste associazioni è semplicissima: i due cristalli hanno in comune la base, e approssimativamente paralleli i due assi x e y ; dico approssimativamente perchè mentre $x \wedge y = 90^\circ$ nella β , è $= 89^\circ.33'$ nella γ . Anche il contorno rombico delle due basi è quasi isogono: si ha infatti $[111.001] \wedge [1\bar{1}\bar{1}.001] = 81^\circ.6'$ nella rombica e $= 79^\circ.59'$ nella triclina. Talune volte i due cristalli sono entrambi allungati; l'uno, il rombico, secondo il prisma verticale; l'altro, il triclino secondo $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}.\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, come si vede nella fig. 5, nella quale l'individuo inferiore è rombico (β) e il superiore è triclino (γ). La precisione di questa associazione, senza essere grandissima, è tuttavia sufficiente, come risulta dai seguenti angoli (i simboli sottolineati sono quelli spettanti alle facce del cristallo triclino):

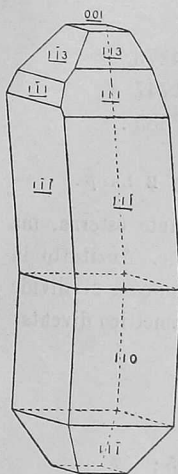


FIG. 5.

Spig. mis.	Ang. osserv.	Ang. calcul.
$(110) \cdot (\underline{11\bar{1}})$	$15^\circ.3'$	$15^\circ.13'$
$(11\bar{1}) \cdot (\underline{11\bar{1}})$	16.13	15.6
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \cdot (\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}})$	49.32	49.27
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \cdot (\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}})$	44.57	45.32

Nelle soluzioni in etere acetico e acetone capita non di rado che in un primo tempo si formino dei grossi cristalli della fase β , con abito biperamidato; su questi poi, in un secondo tempo, crescono, in associazione regolare come sopra fu detto, vari sottili individui della fase γ , il cui allungamento è evidentemente obliquo rispetto all'asse verticale dell'individuo-sostegno. La differenza nella intensità del colore tra le due modificazioni è così poco accentuata, che ci vuole una certa attenzione per notare che questi "geminati" sono in realtà associazioni di due diverse fasi cristalline.

Batteriologia. — *Ricerche batteriologiche sulle psicosi pelagrose.* Memoria del Socio G. TIZZONI.

Fisiologia. — *Sul ricambio dei muscoli nelle diverse condizioni meccaniche delle loro contrazioni.* Memoria del Corrisp. G. GALEOTTI.

I due precedenti lavori saranno pubblicati nei volumi delle *Memorie*.