

RE
A T T I
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.
1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

È merito di Pfeiffer l'aver mostrato che i chinidroni, i composti dei nitroderivati, i composti alocromici dei chetoni, aldeidi, acidi e nitroderivati (con acidi e con sali), sono analogamente costituiti e perciò debbono essere considerati da un unico punto di vista.

Il numero di questi composti molecolari cresce enormemente se si considera che, accanto a questi composti *aperti*, si debbono mettere i composti analoghi *chiusi*, nei quali la formazione del composto d'addizione avviene intramolecolarmente: i nitrofenilidrazoni cromoisomeri, da noi descritti, debbono essere considerati appunto come composti d'addizione *chiusi* e quindi come i sali dei polinitroidrocarburi, nitrochetoni e sostanze coloranti del trifenilmetano per non citare che i casi più noti ed interessanti.

Cristallografia. — *Della forma cristallina della nitro-di-bromo-acetanilide* $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot Br \cdot NH(C_2H_5O)$. Nota di MARIA DE ANGELIS (1), presentata dal Socio ARTINI (2).

In altra mia Nota, pubblicata in questi Rendiconti (3), ho descritto la forma cristallina e il polimorfismo della nitro-di-cloro-acetanilide 1.2.6.5, esprimendo la speranza di poter dare notizia delle relazioni morfologiche tra detto composto e l'omologo di-bromo-derivato. Scopo della presente Nota è appunto quello di esporre i risultati di tale confronto.

La nitro-di-bromo-acetanilide 1.2.6.5, (p. fus. = 150°) fu ottenuta dal prof. Körner bromurando la nitro-bromo-anilina 1.2.5 (p. fus. = 132°) in soluzione acetica con ipobromito di sodio; si ottengono così le due nitro-di-bromo-aniline 1.2.6.5 e 1.2.4.5; la miscela di queste due sostanze si separa trasformando le aniline nei corrispondenti acetil-derivati mediante ebullizione con anidride acetica, e cristallizzando frazionatamente da alcool le due acetanilidi.

La sostanza non dà con facilità distinti cristalli; nei numerosi tentativi, fatti con solventi diversi, i migliori risultati furono ottenuti da soluzioni in etere acetico.

Sistema triclinico, classe pinacoidale:

$$a : b : c = 1.2526 : 1 : 1.0013$$

A = 77°.21'	$\alpha = 96°.54'$
B = 71.58	$\beta = 104.39$
C = 68.41	$\gamma = 108.35$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia del Museo Civico di Storia Naturale di Milano.

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 luglio 1920.

(3) M. De Angelis, *Della forma cristallina della nitro-di-cloro-acetanilide 1.2.6.5*. Rendic. della R. Acc. dei Lincei. 21 marzo 1920.

Forme osservate :

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}11\}, \{\bar{1}\bar{1}1\}.$$

I cristalli hanno abito prismatico (fig. 1), qualche volta allungato secondo l'asse verticale. Le forme più sviluppate sono ordinariamente $\{1\bar{1}0\}$, $\{100\}$, $\{001\}$; molto ristrette sempre, e spesso mancanti, le faccettine di $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

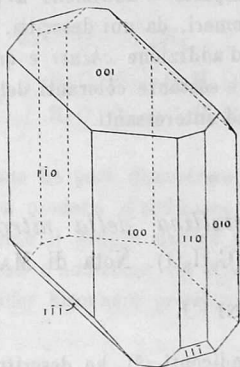


FIG. 1.

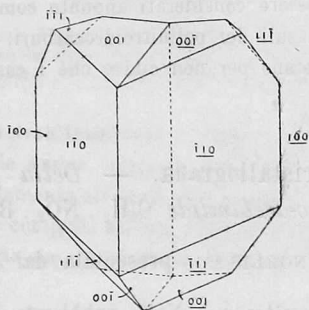


FIG. 2.

Le faccie della zona verticale presentano costantemente, secondo l'asse della zona, una fortissima striatura che ne rende la misura difficile e poco precisa.

Molto frequente è nei cristalli di questa sostanza una geminazione per contatto di due individui specularmente simmetrici rispetto al pinacoido $\{010\}$; alle due estremità dell'asse verticale questi geminati presentano una diversa conformazione (fig. 2): all'estremità dove le due faccie di $\{001\}$ formano tra loro un angolo rientrante, compaiono due nitide faccette triangolari di $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, mentre all'estremità opposta, dove le due faccie di base formano un angolo sporgente, lo spigolo fra esse e $\{1\bar{1}0\}$ è largamente smussato dalle faccie di $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	Numero	Limiti	Medie	
(100). (110)	10	63.26' - 64.12'	63.56'	° ' *
(110). (010)	10	47. 3 - 47.37	47.23	*
(100). (001)	6	71.31 - 72.21	71.58	*
(010). (001)	7	76.53 - 77.53	77.21	*
(110). (111)	8	43.55 - 44.30	44.14	*
(100). (010)	4	68.16 - 68.45	68.30	68.41
(100). (110)	8	38. 3 - 38.48	38.18	38.13 $\frac{1}{2}$
(110). (010)	6	30.10 - 30.47	30.30	30.27 $\frac{1}{2}$
(110). (001)	2	71.22 - 71.49	71.35	71.42
(110). (001)	7	87.59 - 88.19	88.11	88. 5
(111). (100)	2	83.54 - 84. 3	83.58 $\frac{1}{2}$	83.44 $\frac{1}{2}$
(111). (010)	4	49.17 - 49.23	49.20 $\frac{1}{2}$	49.10 $\frac{1}{2}$
(111). (001)	7	47.12 - 47.49	47.26	47.41
(111). (110)	2	67.52 - 68. 7	68.—	67.59
(111). (100)	4	53.54 - 54.20	54.10 $\frac{1}{2}$	54.32
(111). (010)	3	44.24 - 44.39	44.33	44.23 $\frac{1}{2}$
(111). (001)	5	70.22 - 70.28	70.25	70.31
(111). (110)	2	37.46 - 37.47	37.46 $\frac{1}{2}$	37.47
(111). (110)	4	76.25 - 77.36	77. 1 $\frac{1}{2}$	76.40
(111). (111)	1	—	86 8	87.10
(100). (100)	4	43.10 - 43.18	43.15	42.38
(001). (001)	4	25.24 - 25.48	25.35	25.18
(110). (110)	4	84.35 - 86.40	85.32	85.14
(111). (111)	1	—	81.14	81.39
(111). (111)	2	90.56 - 92.13	91.34	91.13

Sfaldatura facilissima e perfetta secondo }010}. Secondo questo stesso piano si ottengono con facilità deformazioni per scorrimento. Le lamine di sfaldatura sono facilmente flessibili e non elastiche.

Dalla (010) esce quasi normalmente la bisettrice acuta degli A.O., negativa; su detta faccia, per la luce gialla, la traccia del piano degli A. O. fa circa 68° con l'asse verticale, nell'angolo β ottuso. Dispersione degli assi ottici debolissima: $\rho < \nu$.

$$\begin{aligned} P. sp &= 2.131 \\ P. M &= 337.908 \\ V &= 158.57 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi &= 6.5240 \\ \varphi &= 5.2085 \\ \omega &= 5.2154 \end{aligned}$$

Questa modificazione è la sola ch'io sia riuscita ad ottenere nei numerosi tentativi di cristallizzazione della sostanza, da vari solventi ed a varie temperature; essa è stabile anche ad alta temperatura: infatti scaldandone in una stufetta al microscopio lamine di sfaldatura trasparenti, queste si conservano inalterate fino al punto di fusione. Per raffreddamento della massa fusa si ottengono aggregati di individui cristallini, che per la sfaldatura e le proprietà ottiche mostrano di appartenere sempre alla stessa modificazione.

Confrontando la forma cristallina di questo di-bromo-composto con quella delle due modificazioni dell'omologo di-cloro-derivato, si può constatare qualche notevole relazione con la modificazione β di quest'ultimo, non ostante la diversità del grado di simmetria. Per far meglio risaltare queste relazioni, conviene però adottare per la nitro-di-cloro-acetanilide una nuova orientazione, nella quale, fermi restando i simboli delle $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$, la forma $\{\bar{1}01\}$ assuma il nuovo simbolo $\{001\}$ e la $\{011\}$ diventi $\{\bar{1}11\}$; allora le nuove costanti diventano:

$$a : b : c = 1.4458 : 1 : 1.0952$$

$$\beta = 75^{\circ}.27';$$

e gli assi topici:

$$\chi = 6.6707 ; \varphi = 4.6140 ; \omega = 5.0532.$$

Come si vede, sono abbastanza vicini nelle due sostanze i valori di $b : c$ e di β , e quelli di χ ed ω . Anche per ciò che riguarda la sfaldatura e la orientazione ottica, l'analogia è evidentissima.

Non ostante l'esistenza di queste relazioni, è evidente che non si può parlare di isomorfismo tra le due sostanze. Allo scopo di constatarne l'isodimorfismo, la cui esistenza già *a priori* era resa sommamente probabile dall'analogia di composizione chimica, ho creduto utile procedere alla cristallizzazione di miscele dei due composti.

Miscela di quantità equimolecolari

di $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot NH(C_2H_3O)$. e di $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot Br \cdot NH(C_2H_3O)$.

Da etere acetico si ottengono facilmente bei cristalli monoclini, perfettamente isomorfi con la modificazione β del di-cloro-composto:

$$a : b : c = 1.4218 : 1 : 1.0754$$

$$\beta = 75^{\circ} 4'.$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{110\}, \{\bar{1}11\}$$

I cristalli sono per lo più distintamente tabulari secondo $\{100\}$ (fig. 3).

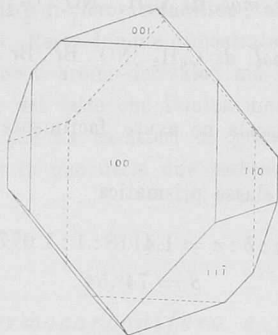


FIG. 3.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	Numero	Limiti	Medie	
(100). (110)	12	53.18 ⁰ - 54.11 ⁰	53.57 ⁰	* ⁰
(111). (100)	9	70.18 - 70.48	70.38	*
(111). (010)	7	46.9 - 46.32	46.18	*
(100). (001)	2	—	75.5	75.4
(010). (110)	8	34.53 - 36.56	36.4	36.3
(111). (001)	2	57.37 - 57.45	57.41	57.38
(111). (110)	4	40.46 - 41.1	40.53	41.5
(111). (111)	5	87.8 - 87.44	87.31	87.24

Avendo creduto di notare in qualche cristallo un diverso sviluppo delle due facce opposte di $\{001\}$, per verificare se la sostanza appartenesse piuttosto alla classe domatica che alla prismatica, ho cercato di ottenere delle figure di corrosione, ciò che mi è riuscito abbastanza facilmente con alcool assoluto; sulla (100) e sulla ($\bar{1}00$) ottenni delle figure mono-simmetriche perfettamente identiche; ciò che mi fa ritenere che la sostanza spetti alla classe prismatica. Sulla (010) di sfaldatura non ho potuto avere figure abbastanza nette e caratteristiche.

P. sp. = 1.942.

Sfaldatura facile e perfetta secondo $\{010\}$. I piani degli A.O. sono normali al piano di simmetria. Per la luce gialla, la traccia del P.A.O. sulla (010) fa un angolo di circa 51° con l'asse verticale, nell'angolo β ottuso. La bisettrice acuta, negativa, è normale alla (010); dispersione degli assi ottici abbastanza forte: $\rho < v$.

Miscela di 1 gr. mol. di $C_6H_2 \cdot NO \cdot Cl \cdot Cl \cdot NH(C_2H_5O)$
1 2 6 5
 con 2 gr. mol. di $C_6H_2 \cdot NO \cdot Br \cdot Br \cdot NH(C_2H_5O)$
1 2 6 5

Anche di questa miscela ho avuto facilmente nitidi cristalli da soluzioni in etere acetico.

Sistema monoclinico, classe prismatica :

$$a : b : c = 1.4118 : 1 : 1.0779$$

$$\beta = 74^\circ.54'$$

Forme osservate :

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

L'abito prevalente è tabulare secondo la $\{100\}$, come nella miscela precedentemente descritta.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	Numero	Limiti	Medie	
(100). (110)	15	$52.53 - 54.5'$	$53.44'$	*
($\bar{1}$ 10). ($\bar{1}$ 11)	8	$40.50 - 41.11$	$41.-$	*
(001). ($\bar{1}$ 11)	8	$57.39 - 58.1$	57.52	*
(100). (001)	4	$74.50 - 75.14$	$75.-\frac{1}{2}$	74.54
(010). (110)	12	$35.48 - 37.14$	$36.18\frac{1}{2}$	36.16
(110). ($\bar{1}$ 10)	2	$72.11 - 72.24$	$72.17\frac{1}{2}$	72.32
($\bar{1}$ 11). ($\bar{1}$ 00)	8	$70.27 - 70.53$	$70.36\frac{1}{2}$	70.29
($\bar{1}$ 11). (010)	2	$46.5 - 46.17$	46.11	46.17
($\bar{1}$ 11). (110)	7	$68.31 - 69.21$	$68.46\frac{1}{2}$	$68.55\frac{1}{2}$
($\bar{1}$ 11). ($\bar{1}$ 11)	4	$87.27 - 87.45$	$87.34\frac{1}{2}$	87.25

P. sp. = 2.019.

Sfaldatura facile e perfetta secondo $\{010\}$. I P.A.O sono normali al piano di simmetria. Per la luce gialla la traccia del piano degli A.O. sulla (010) fa un angolo di 52° con l'asse verticale, nell'angolo β ottuso. La bisettrice acuta, negativa, è normale a $\{010\}$; dispersione degli A.O. piuttosto forte: $\rho < \nu$.

Così i cristalli di questa miscela, come quelli della precedente, sono stabili ad alta temperatura: riscaldati nella stufa al microscopio restano inalterati sino al punto di fusione.

Tutte le miscele da me preparate corrispondono, come si vede, ad un'unica modificazione, perfettamente corrispondente ed isomorfa con la β da me descritta della nitro-di-cloro-acetanilide; anche le proprietà fisiche sono estremamente simili. Resta dunque dimostrato il perfetto isodimorfismo del nitro-di-cloro col nitro-di-bromo-derivato; ma non si può fare a meno di rilevare la singolarità del fatto che l'unica modificazione nella quale si presentino le miscele, e che ha caratteri di grande stabilità, corrisponde ad una fase che è labile in una delle due sostanze, ed è ignota per l'altra allo stato puro.

Geologia. — *Permocarbonifero e permiano nella catena del Caracorùm*. Nota di MICHELE GORTANI, presentata dal Socio GIOTTO DAINELLI ⁽¹⁾.

I professori G. Dainelli e O. Marinelli, con amichevole cortesia di cui tengo a ringraziarli pubblicamente, mi hanno voluto affidare l'onorifico incarico di studiare le faune paleozoiche, da loro scoperte durante la spedizione scientifica italiana De Filippi nell'Asia centrale (1913-14).

Cessate le cause che negli ultimi anni avevano assorbito ogni mia attività, ho potuto iniziare l'esame di questo materiale cospicuo ed interessantissimo. Mi è grato cominciare coll'espore il risultato delle prime osservazioni su alcune faune antracolitiche provenienti dal Caracorùm orientale.

Nel bacino del ghiacciaio Rimu i nostri due geologi hanno rilevato una serie stratigrafica molto importante, i cui termini superiori, conformemente alle prime osservazioni ⁽²⁾, sono risultati del cretaceo più alto ⁽³⁾, mentre alla base si riscontra il paleozoico superiore, come risulta dai fossili che sono argomento della presente Nota.

Piccoli frammenti di calcare nero con brachiopodi, raccolti in prossimità del crinale della catena, mi hanno fornito *Marginifera himalayensis* Diener e *Spirifer tibetanus* Diener, forme cioè rinvenute sinora in orizzonti ritenuti per lo più equivalenti al livello medio dei calcari con *Productus* del Salt Range.

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 27 luglio 1920.

⁽²⁾ Cfr. Dainelli G. e Marinelli O., *Relazione preliminare sui lavori scientifici della spedizione De Filippi al Karakorùm (1913-14): cenni speciali intorno alle ricerche di geologia e geografia*, « Riv. geogr. ital. », XXII, nn. 5-6, Firenze, 1915.

⁽³⁾ Cfr. Parona C. F., *Faune cretache del Caracorùm e degli altipiani Tibetani*, « Rend. R. Acc. Lincei », ser. 5^a, vol. XXVI, 2° sem., pp. 53-57, Roma, 1917; Stefanini G., *Sull'esistenza di depositi cenomaniani e di altri livelli mesozoici nel Caracorùm (Asia centrale)*, ibid., pp. 180-195, Roma, 1917.