

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.  
1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

2° SEMESTRE.

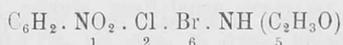


ROMA

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

1922

Cristallografia. — *Della forma cristallina della nitro-cloro-bromo-acetanilide*



Nota I di MARIA DE ANGELIS <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio ETTORE ARTINI <sup>(2)</sup>.

In due Note precedenti, pubblicate in questi Rendiconti <sup>(3)</sup>, ho descritto la forma cristallina della nitro-di-cloro-acetanilide 1.2.6.5 e della nitro-di-bromo-acetanilide corrispondente, soffermandomi sulle loro relazioni di isopolimorfismo.

Nella presente Nota esporrò i risultati dello studio cristallografico della nitro-cloro bromo-acetanilide spettante alla stessa serie, e dei confronti con le due sostanze sopra ricordate.

La nitro-cloro-bromo acetanilide (p. fus. = 135°-136°) fu ottenuta dal prof. Korner bromurando con ipobromito sodico la nitro-cloro anilina 1.2.5 (p. fus. = 97°,6): si ottengono così le due nitro-cloro-bromo-aniline 1.2.6.5 (p. fus. = 99°-100°) e 1.2.4.5 (p. fus. = 108°). Queste si separano trasformandole nella miscela dei corrispondenti acetil-derivati e cristallizzando frazionatamente da alcool le due acetanilidi.

La sostanza è dimorfa: il prof. Körner per raffreddamento da alcool ha ottenuto una modificazione monoclina, poco stabile, che io non sono più riuscita ad ottenere, nonostante i numerosi tentativi dai più svariati solventi; la modificazione da me ottenuta si presenta invece in cristalli triclini aghi-formi, molto imperfetti, ma sufficientemente sviluppati per lasciar riconoscere il loro isomorfismo col nitro-di-bromo-derivato.

*Modificazione α, metastabile.*

Sistema monoclinico, classe prismatica:

$$a : b : c = 1,2985 : 1 : 0,5728$$

$$\beta = 86^\circ,43'.$$

Forme osservate :

$$\{010\}, \{210\}, \{110\}, \{101\}, \{\bar{3}01\}, \{111\}, \{\bar{1}11\}.$$

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

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 21 luglio 1922.

<sup>(3)</sup> M. De Angelis, *Della forma cristallina della nitro-di-cloro-acetanilide 1.2.6.5* Rendic. della R. Acc. dei Lincei, 21 marzo 1920 e *Della forma cristallina della nitro-di-bromo-acetanilide 1.2.6,5*, Rendic. della R. Acc. dei Lincei. Luglio 1920.

I cristalli, che, come è detto sopra, furono ottenuti per raffreddamento da alcool, hanno abito prismatico, qualche volta alquanto appiattito secondo  $\{010\}$  (fig 1). Dei prismi verticali è ordinariamente presente sol-

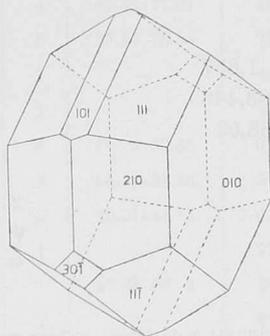


FIG. 1.

tanto  $\{210\}$ . I due prismi obliqui  $\{111\}$  e  $\{1\bar{1}1\}$  hanno sviluppo poco diverso, tanto che la sostanza presenta non di rado aspetto pseudorombico. La  $\{301\}$  è rara.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	N.	Limiti	Medie	
(010).(111)	12	62.24-63.19	62.52	*
(010).(210)	29	56.19-57.26	57.3	*
(210).(111)	7	54.13-54.38	54.26	*
(010). $(\bar{1}11)$	15	61.26-62.28	61.55	61.52
(111).(101)	6	26.50-27.4	27.1	27.8
(010).(110)	1	—	37.48	37.39
(110).(210)	1	—	19.2	19.24
(210).(2 $\bar{1}0$ )	15	65.36-66.10	65.51	65.54
(210).(101)	4	67.45-68.37	68.5	67.59
(101). $(\bar{1}\bar{1}1)$	4	52.47-53.26	53.12	53.28
$(\bar{1}11)$ .(210)	10	58.2-59.4	58.33	58.32
$(\bar{1}\bar{1}1)$ . $(\bar{1}\bar{1}1)$	8	56.8-56.23	56.14	56.16
$(\bar{1}\bar{1}1)$ .(111)	7	71.18-71.54	71.34 $\frac{1}{2}$	71.40
(111). $(\bar{1}\bar{1}1)$	7	41.42-42.6	41.50	41.52
(111). $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	2	54.6-54.7	54.6 $\frac{1}{2}$	54.16
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .(210)	2	84.58-85.9	85.3 $\frac{1}{2}$	85.5 $\frac{1}{2}$
(111). $(\bar{3}01)$	1	—	79.36	79.35
$(\bar{1}\bar{1}1)$ . $(\bar{3}01)$	2	40.44-40.47	40.45 $\frac{1}{2}$	40.42
(210). $(\bar{3}01)$	2	48.41-48.44	48.42 $\frac{1}{2}$	48.47

Sfaldatura distinta non osservata.

Sulla  $\{010\}$  una direzione d'estinzione fa circa  $3^\circ$  con l'asse verticale nell'angolo piano ottuso  $[010.110]. [010.111]$ .

Il colore dei cristalli è rossiccio, a macchie, e dovuto evidentemente a tracce di impurità.

$$P. Sp. = 1,857$$

$$P. M. = 293,448$$

$$V. = 158,02$$

$$\chi = 7,7524$$

$$\psi = 5,9714$$

$$\omega = 3,4198$$

Questi cristalli, abbandonati a sè stessi, subiscono talvolta una trasformazione, diventando opachi: il p. sp. di alcuni di questi cristalli trasformati fu trovato = 1,868. Immersi nella soluzione satura della sostanza, si trasformano anche più rapidamente e più facilmente, coprendosi di aghetti della fase triclina.

#### *Modificazione $\beta$ , stabile.*

Di questa modificazione non mi è riuscito di ottenere cristalli ben misurabili, quantunque abbia insistito nelle prove di cristallizzazione, a varie temperature, da diversi solventi. Relativamente migliori sono quelli ottenuti per lenta evaporazione da etere acetico; in questi si può notare una evidente rassomiglianza con la forma triclina della nitro-di-bromo-acetanilide. Si tratta di lunghi ed esili individui prismatici, che presentano, orientandoli come la sopra detta sostanza, le forme:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ; quest'ultima forma, della quale non osservai che un'unica faccetta, non corrisponde ad alcuna delle forme trovate nei cristalli del nitro-di-bromo-derivato. Costante sembra essere la geminazione secondo  $\{010\}$ , la quale, con le numerose lamelle alternanti, inserite fra i due individui, rende anche più difficile la misura goniometrica, già gravemente ostacolata dalla profonda solcatura delle facce della zona verticale e dalla imperfezione di quelle terminali, multiple e curve.

Non essendo in queste condizioni possibile ottenere un sufficiente numero di misure abbastanza attendibili per il calcolo delle costanti, sono costretto a limitarmi a riportare alcune delle misure meno imprecise, confrontandole coi valori calcolati per il nitro-di-bromo-derivato.

SPIGOLI misurati	ANGOLI OSSERVATI			ANGOLI calcolati
	N.	Limiti	Medie	
( $\bar{1}10$ ), (010)	4	$45^{\circ}49' - 47^{\circ}27'$	46.38	47.23
(010), (001)	2	77.44-78.—	77.52	77.21
(100), (010)	1	—	68.3	68.41
(100), (110)	1	—	38.8	38.13 $\frac{1}{2}$
(110), (010)	4	30.3-32.40	31.41	30.27 $\frac{1}{2}$
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}00$ )	2	54.—-55.16	54.38	54.32
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), (0 $\bar{1}0$ )	5	43.51-44.15	44.2 $\frac{1}{2}$	44.23 $\frac{1}{2}$
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), (001)	1	—	71.38	70.31
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	4	37.33-39.6	38.6	37.47
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}\bar{1}1$ )	1	—	66.6	67.2
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), ( $\bar{1}\bar{1}0$ )	1	—	42.48	42.26
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), (001)	1	—	44.52	45.39
( $\bar{1}\bar{1}1$ ), (0 $\bar{1}0$ )	1	—	69.35	70.19 $\frac{1}{2}$

Sfaldatura facilissima e perfetta secondo la  $\{010\}$ ; le lamine di sfaldatura sono tenere e flessibili.

Dalla  $\{010\}$  esce quasi normalmente la bisettrice acuta degli A. O., negativa. Sulla stessa faccia la traccia del piano degli A. O. per la luce gialla fa circa  $56^{\circ}$  nell'angolo  $\beta$  ottuso.

P. sp. = 1,891.

Questi dati morfologici, fisici e ottici sono sufficienti per far ritenere almeno molto probabile l'isomorfismo di questa modificazione della nitrocloro-bromo-acetanilide 1.2.6.5 col di-bromo-derivato corrispondente. Per dimostrare in modo più sicuro questo isomorfismo ho preparato e fatto cristallizzare da etere acetico una miscela di quantità equimolecolari delle due sostanze. Dei risultati di questa ricerca renderò conto in altra prossima Nota.