ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Questo complesso di ricerche confermano che il doppio effetto termico osservato nel raffreddamento della massa, è dovuto a una doppia trasformazione del sale.

In altra Nota verrà trattato dei fenomeni di trasformazione nei corrispondenti sali di potassio.

Mineralogia. — *Sulla vera natura della miersite e della cuprojodargirite* [1]. Nota II di E. Quercigh, presentata dal Socio G. Struever.

Riassunti sommariamente, nella precedente Nota [2], lo stato attuale del problema ed i risultati ottenuti coll'analisi termica del sistema $AgI + CuI$, che escludono la formazione, in quelle condizioni, del composto $4AgI . CuI$, corrispondente alla miersite di Spencer, espongo qui gli ulteriori risultati ottenuti per altra via, allo scopo di completare e controllare i precedenti.

2) *Esame delle sezioni sottili dei blocchi analizzati termicamente.*

Osservando a luce parallela e convergente, le sezioni sottili che mi preparai tanto dalla parte di fondo che da quella superiore, delle varie masse provenienti dalle fusioni, risulta che:

1. Lo joduro d'argento puro, si presenta in prismi di color giallo-canario, tendente al verde-bottiglia molto chiaro, birifrangenti, con estinzione parallela alla direzione d'allungamento, che è otticamente positiva.

2. Le miscele al 95 % AgI, che termicamente presentano un rallentamento a 175° ed un arresto a 147°, si mostrano di colore e proprietà simili al AgI puro, ma con molte plaghe colorate un po' più intensamente, che, esaminate, anche a luce convergente, si dimostrano monorifrangenti. La presenza di una quantità limitata di sostanza birifrangente, toglie ogni dubbio che l'invarianza dell'equilibrio a 147°, sia dovuta alla trasformazione della fase isotropa in quella esagonale del AgI, derivata da uno smistamento eventuale che accompagna la trasformazione dei cristalli misti, iniziatasi a 175°.

3. Miscele al 90 % AgI, si presentano come la precedente, ma possiedono minor quantità di elementi birifrangenti. Ciò dimostra che anche a questa concentrazione si è manifestato lo smistamento, quantunque l'analisi termica nulla abbia detto in proposito direttamente, e solo l'esame della durata dell'equilibrio invariante a 147°, per le miscele al 95 % AgI, in confronto a

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

[2] Rend. Acc. Linc., XXIII (1914), 1°, 446.

quella corrispondente a 100 % AgI, permetta di dedurre che al 90 % AgI, con probabilità, lo stesso fenomeno si dovrebbe verificare, quantunque in proporzioni minori.

4. Le sezioni di miscele all'80 % AgI, corrispondenti alla concentrazione della miersite, tanto se provengono dalla parte di fondo, che da quella superiore dei blocchi, hanno colorito giallo-canario, meno pallido delle precedenti, con qualche punto più chiaro, che, a differenza del rimanente del campo, è birifrangente. Lo smistamento verificatosi anche a questa concentrazione è, però, molto limitato.

5. Sezioni di miscele al 70 AgI, non mostrano alcun elemento birifrangente.

6. Le sezioni a maggiori concentrazioni in CuI, presentano pure completa isotropia ottica, il loro colore va diventando sempre più debole, volgendo al grigiastro, coll'aumentare del contenuto in CuI.

7. Lo ioduro rameoso puro si presenta, come termine limite di queste variazioni di tinta, grigiastro, quasi incoloro, monorifrangente.

3) *Osservazione microscopica del processo di cristallizzazione.*

Non esistendo in questo Istituto che un vecchio microscopio da cristallizzazione di Lehmann reso inservibile, mi costrussi un fornelletto elettrico che applicai colle modificazioni del caso ad un comune microscopio; il preparato veniva in esso introdotto nella parte centrale colla saldatura di una pila termoelettrica di platino e platinorodio ben aderente al punto da esaminare. Mi fu in tal modo possibile seguire, tanto durante il riscaldamento fino alla fusione, che nel raffreddamento fino a temperatura ordinaria, i fenomeni ottici presentati dai componenti allo stato puro e dalle loro miscele a varie concentrazioni, esattamente dosate.

È noto che la misura esatta della temperatura posseduta dal preparato microscopico in esame in tali condizioni, non è delle più facili, come la storia stessa di tali determinazioni ampiamente dimostra a spese anche di valenti sperimentatori; perciò fu mia cura di pormi nelle migliori condizioni compatibili coi mezzi sperimentali di cui potevo disporre, e di graduare la termopila collegata a tutto il sistema, con punti di riferimento fissi e noti: calcolo in tal modo di aver ottenuto dei valori che possiedono un'approssimazione di circa a $\pm 5°$.

1) Lo ioduro d'argento puro fonde in un liquido che, in istrati sottili e per trasparenza, si presenta di color rosso-sangue; per raffreddamento progressivo passa, a 555°, con un salto brusco ed evidentissimo, al color rosso-aranciato, quindi, per gradi insensibili, all'aranciato intenso, che va man mano facendosi più chiaro, diventando poi giallo-canario, ed impallidendo in seguito rapidamente. Se la fusione si effettua col vetrino coprioggetti, non è possibile scorgere tracce di orientazione cristallina nel raffreddamento, se si

eccettua un accenno fugacissimo nei primi istanti in cui appare la colorazione rosso-aranciata a 555°, fino alla temperatura di formazione della fase esagonale, punto in cui il preparato assume istantaneamente struttura cristallina spiccata, mentre contemporaneamente il colore canario-chiaro volge al verde-bottiglia assai debole e si manifesta la birifrangenza generale nel campo, che fino a questo punto si era mantenuto otticamente isotropo.

Facendo, invece, l'esperienza senza il vetrino coprioggetti, si vede che a 555° circa il cambiamento netto di colore è accompagnato da una orientazione cristallina di carattere grossolanamente poliedrico; i singoli elementi si deformano però, a temperature poco lontane da quella di formazione, sensibilmente per azione di urti dati lateralmente al piatto del microscopio, allungandosi nella direzione perpendicolare a quella degli urti. Per raffreddamento ulteriore la plasticità diminuisce rapidamente, ed a 147° si ha la trasformazione solita. L'aspetto di questa fase, che si dovrebbe col Lehmann chiamare cristallina fluente, assomiglia molto a quello della fase plastica del benzoato di colesterile e delle sue miscele col corrispondente acetato e propionato.

La fase dell'ioduro d'argento che esiste alla pressione ordinaria nell'intervallo di temperatura compreso tra 147° e 557° circa risultava poco ben nota, poichè, come osservai, tuttora si ritiene da molti cubica ordinaria, da altri liquida cristallina. — Il Lehmann [1] la considerò dapprima come plastica amorfa e rettificò poi la sua opinione [2], dovuta a cattive condizioni sperimentali, ritenendola cristallina plastica, otticamente isotropa, avente per forma tipica l'ottaedro, mentre Tubandt [3] si dimostrò completamente contrario a escluderla dalle fasi solide cristalline, e d'altra parte Stoltzenberg e Huth [4] credettero, in base alle loro esperienze ottiche, che si tratti addirittura di una fase liquida cristallina. Quest'ultimo concetto fu adottato anche da Posner [5] nell'ultima edizione delle Tabelle di Landolt-Börnstein in cui riportò come punto di fusione dell'ioduro d'argento quello a 145°, e come punto di chiarificazione quello a 552° (valori da lui adottati). Non è qui il luogo di discutere la portata delle contestazioni di Tubandt, nè le conclusioni di Stoltzenberg e Huth (che credo, in base alle loro stesse esperienze, poco convincenti e non molto concordanti col concetto di « cristalli liquidi » esposto dal Lehmann), poichè per lo scopo delle mie ricerche è sufficiente sapere che si tratti di una fase cristallina, ciò che da nessuno oramai

(1) O. Lehmann, *Ueber physikalische Isomerie*. Zeitschr. f. Kryst., *1* (1877), 120.

(2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst., *1* (1877) 492 in Nota, e Flüssige Kristalle, Leipzig (1904).

(3) Tubandt, Nernst Festschrift (1912) 446.

(4) Stoltzenberg e Huth, *Die kristallinisch-flüssige Phasen bei Monoalogeniden des Thalliums und Silbers*. Zeitschr. f. physik. Ch., *71* (1910), 641.

(5) Landolt-Börnsteins Tabellen, IV Aufl. (1912) 246.

viene posto in dubbio; noto, soltanto, che nelle mie ricerche non ho potuto riscontrare, nella fase discussa del Ag I, alcuna delle proprietà caratteristiche delle fasi liquide cristalline, e che quelle fra le osservazioni di Stoltzenberg e Huth che sono prive di possibili obiezioni riguardo al metodo sperimentale, concordano colle mie, e tutte insieme condurrebbero alla conclusione, adottata già da tanto dal Lehmann, che si tratti, cioè, di cristalli appartenenti alla categoria di quelli da lui chiamati: fluenti (*fliessende Kristalle*).

2) Miscele al 95 Ag I e 5 Cu I (% mol.) hanno, allo stato fuso, color rosso-sangue, che nel raffreddamento subisce variazioni analoghe a quelle del Ag I puro. A 175° cominciano a delinearsi i primi elementi cristallini sotto il vetrino coprioggetti; essi hanno colore giallo verdastro pallido e rapidamente si estendono a tutto il campo. A 147° alcuni cristalli più chiari, sparsi uniformemente nel campo, si manifestano birifrangenti. Eliminando il vetrino coprioggetti si osserva la formazione dei cristalli fluenti a 540-545°.

3) Miscele 90 Ag I + 10 Cu I si comportano analogamente alle precedenti; la comparsa degli elementi cristallini giallo-verdastro chiari si verifica nel raffreddamento a 205°, quella dei cristallini birifrangenti di iodirite, che qui sono in quantità molto minore, a 147°.

4) Le miscele 80 Ag I + 20 Cu I lasciano apparire i primi individui cristallini soliti verde-giallastri pallidi a 250°, i cristallini birifrangenti in scarsissima quantità a 147°.

5) Miscele di 75 Ag + 25 Cu I si comportano come la precedente. A 147° si manifesta ancora qualche rarissimo cristallino di iodirite nel campo monorifrangente.

6) Miscele a 70 Ag I + 30 Cu I, e 60 Ag I + 40 Cu I, appaiono a temperatura ordinaria completamente monorifrangenti; le temperature a cui nel raffreddamento compaiono i primi elementi cristallini sono rispettivamente 260 e 270°. Tutte queste miscele, se sono fuse tra due vetrini, non lasciano scorgere tracce di orientazione cristallina in corrispondenza ai punti della curva AabB del diagramma (fig. I, Nota I); fuse invece a superficie libera, lasciano scorgere chiaramente la fase plastica otticamente isotropa alle temperature relative.

7) Al 50 Ag I + 50 Cu I, si manifesta, anche tra i due vetrini, già a circa 490° una grossolana orientazione cristallina in tutto il campo che si presenta otticamente isotropo. A circa 300° si osserva nettamente la trasformazione di questi cristalli monorifrangenti in altri della stessa natura, che si conservano tali fino a temperatura ordinaria.

8) Miscele al 40, 30, 20 e 10 Ag I, presentano fenomeni analoghi alla serie precedente, con cristallizzazione iniziale e punto di trasformazione della fase cristallina a temperatura sempre più elevata.

9) Miscele al 5 Ag I + 95 Cu I, esaminate durante il raffeddamento, passano a 580° dallo stato liquido amorfo a quello cristallino, rimanendo

otticamente isotrope, come le precedenti: a circa 400° però, si trasformano talvolta, in una fase con forte birifrangenza che dura pochi secondi ed a 390° fa posto alla solita monorifrangente, che permane fino a temperatura ordinaria. Ordinariamente, invece, si ha passaggio diretto dalla fase cristallina monorifrangente superiore, alla monorifrangente inferiore. Operando, al contrario, a temperatura crescente, si osserva meglio e costantemente la birifrangenza fra 390 e 400°.

10) Lo ioduro rameoso puro, in istrati sottili, per trasparenza, si presenta, allo stato fuso, di color rosso-aranciato, che volge al giallo col raffreddamento ed a 600° cristallizza nettamente con forme molto simili a quelle osservate da Lehmann [1] per il cloruro ammonico; i cristalli, di color giallo, sono perfettamente isotropi e tali si conservano fino a 440°. A questa temperatura si manifesta istantaneamente la birifrangenza generale e molto forte nel campo, che appare costituito da cristalli prismatici molto allungati, che presentano estinzione parallela alla direzione d'allungamento. A 400°, la birifrangenza sparisce d'un tratto e l'isotropia ottica si conserva poi fino a temperatura ordinaria.

Questi fenomeni si manifestano benissimo, tanto nel raffreddamento che nel riscaldamento; e per osservare grossolanamente la doppia trasformazione, basta riscaldare comunque, fino a fusione, dello ioduro rameoso fra due vetrini, ed osservare il raffreddamento: ad occhio nudo, si scorge bene dapprima la cristallizzazione iniziale accompagnata da un lieve, ma netto cambiamento del colore rosso-aranciato, poi la trasformazione della fase monorifrangente formatasi, nella birifrangente, che si manifesta con variazione notevole di colore in giallastro, ed infine il passaggio dalla fase birifrangente alla cubica inferiore con nuovo e forte mutamento di tinta.

Risulta dimostrato da queste osservazioni, che lo ioduro rameoso di cui B. Gossner [2] scoperse per il primo la fase birifrangente, è trimorfo nell'intervallo di temperatura che va da quella ordinaria a quella di fusione.

Le tre fasi cristalline hanno all'incirca i seguenti limiti di esistenza:

α Cu I cubico 602-440°;

β Cu I birifrangente 440-402°;

γ Cu I cubico 402° — temp. ordinaria.

L'esistenza della fase cristallina monorifrangente α Cu I al disopra di quella birifrangente, dà subito ragione del fatto osservato che, tutte le miscele a concentrazioni superiori al 50 % di Cu I, dànno, nel raffreddamento, come primo prodotto di cristallizzazione, un aggregato di cristalli otticamente isotropi, contrariamente a quanto era da aspettarsi in base alla ipotesi finora

[1] O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst., 10 (1885) 321 e tav. X, fig. 1 a_1. Ved. anche Lehmann, *Fluessige Kristalle*. Leipzig, 1904, tav. 39, fig. 5.

[2] B. Gossner, *Untersuchungen polymorpher Körper*. Zeitschr. f. Kryst. XXXVIII (1904), pag. 131.

accettata, che la fase birifrangente fosse l'unica esistente ad elevata temperatura.

Se si prende la temperatura di 400° come quella più elevata di esistenza della fase birifrangente delle soluzioni solide di concentrazione 95 Cu I + 5 Ag I, e si congiunge con una retta nel diagramma di stato, tale punto con quello che rappresenta la temperatura di trasformazione: α Cu I $\rightleftarrows$ β Cu I a 440°, si vede subito che il suo prolungamento taglia la curva C D prima di giungere alla concentrazione 90 Cu I: ciò indica che il campo di esistenza delle soluzioni solide birifrangenti è molto limitato e spiega come, otticamente, solo per la concentrazione 95 Cu I essa si potè osservare per un breve intervallo di temperatura, e come per le altre concentrazioni, i cristalli misti, che chiameremo per analogia α, dalla prima fase monorifrangente si trasformino direttamente nei γ-cristalli corrispondenti, senza passare per la fase β birifrangente.

La trasformazione: α Cu I $\rightleftarrows$ β Cu I avviene con effetto termico certamente poco considerevole, poichè coll'analisi termica essa non fu avvertita nè da me, nè da Mönkemeyer; si dovrebbe credere che anche la variazione di volume debba essere piccola, perchè non fu trovata dilatometricamente da Rodwell.

[Ho voluto incidentalmente provare se anche il bromuro ed il cloruro rameosi, dei quali Mönkemeyer (loc. cit., pag. 42) osservò la birifrangenza ad elevata temperatura, presentassero, analogamente all'ioduro corrispondente, una fase cristallina monorifrangente stabile a temperature superiori, e l'esperienza confermò le mie previsioni. Un indizio di questa doppia trasformazione si può avere anche quì osservando ad occhio nudo, analogamente a quanto dissi per il Cu I, il raffreddamento degli alogenuri fusi tra due vetrini colle precauzioni del caso, essendo essi molto più ossidabili. Questi tre monoalogenuri di rame possiedono, quindi, fra la fase liquida e quella cristallina birifrangente, una fase cristallina cubica, la quale era sfuggita a Mönkemeyer nelle sue osservazioni microscopiche in base a cui affermava (loc. cit.): « Zwischen den Deckgläschen erstarrten die Verbindungen (Cu Cl, Cu Br, Cu I) zu doppeltbrechenden Kristallen ». Mi riservo di tornare in seguito sul polimorfismo degli alogenuri rameosi].