

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

Nella colonna verticale a destra figurano i punti successivi all'origine O coll'indicazione delle rispettive molteplicità, che vengono designate con esponenti. Il gruppo dipendente dalla seconda terna di numeri caratteristici è legato al primo da una relazione di semisatellitismo; in questo gruppo si incontrano anche due punti semplici a cui seguono punti (semplici e) liberi del ramo. Ciò è d'accordo colla circostanza che l'ultimo ramo trasformato è lineare (e precisamente una retta).

Cristallografia. — *Il polimorfismo della dinitrotoluidina*  
 $C_6H_2(NO_2)_2.NH_2.CH_3$ . Nota II del Socio E. ARTINI.

FORMAZIONE E CONDIZIONI DI STABILITÀ DELLE DIVERSE FASI. TRASFORMAZIONI DELL'UNA NELL'ALTRA. FASE  $\alpha$ . — In testa alla descrizione morfologica delle singole fasi  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ , ho già dato un cenno affatto sommario e incompleto dei processi di cristallizzazione mediante i quali si possono ottenere. Vediamo ora di precisare, esponendo succintamente i risultati delle numerosissime prove di cristallizzazione che ebbi agio di fare a diverse temperature, dai vari solventi. Premetto, rispetto ai solventi da me usati, che la solubilità della sostanza è minima nel benzolo, piuttosto scarsa nell'etere, alquanto più grande nell'alcool, assai maggiore nell'etere acetico, grandissima in acetone.

La fase  $\delta$  è metastabile sempre, certo almeno fino a temperature di qualche grado inferiori a 0°. Essa però si forma con tutta facilità da soluzioni in benzolo o in etere, oppure in miscela di etere ed alcool, a temperature non superiori a 20°; in queste condizioni è anzi la fase che si forma esclusivamente, o almeno in grandissima prevalenza, insieme a minime quantità di  $\gamma$ , più raramente di  $\beta$ , fino a che il recipiente di cristallizzazione resti aperto e l'evaporazione non sia ostacolata. Se però, invece che in un bicchiere aperto, si opera in una bevuta, per esempio con soluzioni in miscela di etere e alcool, e, quando la cristallizzazione è proceduta abbastanza, la bevuta si tappa, conservandola alla temperatura ordinaria, cioè tra 10° e 20°, si vedono gli aghi gialli della  $\delta$  lentamente corrodarsi, disciogliersi, e al loro posto formarsi, crescendo gradatamente, individui triclini della  $\gamma$ , fino a che la trasformazione è completa. Il processo può durare vari giorni nella miscela di alcool ed etere, e più è lento quanto più è bassa la temperatura; in tale miscela anzi, a 0°, la velocità di trasformazione, dipendente dalla diversità di solubilità delle due fasi, è già praticamente nulla. Viceversa, a 35°, in alcool, o, meglio, in etere acetico, la trasformazione totale, in vaso chiuso, è questione di pochi minuti.

Usando il benzolo, nel quale, come già accennammo, minima è la solubilità della sostanza, la apparente stabilità della  $\delta$  alla temperatura ordinaria aumenta singolarmente. Ho tenuto per qualche mese una provetta ben tappata, nella quale aghi gialli  $\delta$  e cristallini  $\gamma$  aranciati erano conservati insieme, in soluzione benzolica satura: dopo tanto tempo, solo affatto incipiente si poteva dire la trasformazione della fase  $\delta$  in  $\gamma$ .

Viceversa, anche a bassa temperatura, non sono mai riuscito ad ottenere spontaneamente la  $\delta$  da soluzioni in acetone; anzi, seminando la  $\delta$  in soluzione acetonica satura, con grande rapidità se ne osserva la scomparsa, con formazione di  $\gamma$ . Solo a temperature vicine a  $-10^\circ$  son riuscito a conservare per qualche tempo una accanto all'altra le due fasi in soluzione acetonica. Credo però che questo, anzi che dal fatto di aver raggiunto un punto di trasformazione  $\gamma \xrightleftharpoons{-10^\circ} \delta$ , derivi piuttosto dalla grande diminuzione di solubilità, e conseguente rallentamento della trasformazione; nè in acetone nè in altro solvente, nemmeno a  $-12^\circ$ , sono riuscito mai a constatare che avvenga, almeno con velocità apprezzabile, la trasformazione di  $\gamma$  in  $\delta$ .

La stessa fase  $\delta$  si ottiene anche spesso, come formazione metastabile accidentale, da soluzioni alcooliche calde, bruscamente raffreddate, specialmente ricorrendo a semina. Si sottintende che, lasciando i cristalli immersi nel liquido, avviene poi la trasformazione in  $\gamma$ , secondo quanto dissi più sopra; il fenomeno procede assai più rapido se si impedisce l'evaporazione del solvente: altrimenti può accadere, come nelle cristallizzazioni da etere, che la velocità di accrescimento essendo superiore alla velocità di trasformazione, lo stato di falso equilibrio duri a lungo, con formazione contemporanea di  $\delta$  e di  $\gamma$ , talvolta anche di  $\beta$ .

Anche a secco la fase  $\delta$  si dimostra metastabile, e i suoi prismetti giallo-citrini, anche chiusi in un tubo, specialmente se esposti alla luce, alla temperatura ordinaria, lentamente finiscono per diventare opachi e aranciati, per paramorfosi di  $\gamma$  su  $\delta$ . La velocità di trasformazione, al solito, aumenta molto con la temperatura; quasi nulla tra  $0^\circ$  e  $+15^\circ$ , essa incomincia a diventare sollecita fra  $35^\circ$  e  $40^\circ$ , e se si scalda rapidamente, verso  $50^\circ$  la trasformazione stessa avviene tutta d'un tratto, con brusco mutamento di colore.

La fase  $\gamma$  è indubbiamente la più stabile alla temperatura ordinaria, o a temperatura più bassa; essa è quella che si forma normalmente, almeno in gran prevalenza, da soluzioni in etere acetico e in acetone, puri o mescolati con alcool.

Riscaldando lentamente in apposita stufetta, sotto al microscopio, lamine di sfaldatura basale di questa modificazione triclina, si assiste alla sua trasformazione enantiotropa in una fase rombica, che io ritengo identica alla  $\beta$  quale si ottiene per diretta cristallizzazione. Verso  $60^\circ$  C. si nota chiaramente

(l'osservazione riesce particolarmente istruttiva tra nicols incrociati sulle lamine geminate) una diminuzione della dispersione dei piani degli assi ottici, diminuzione che rapidamente si accentua con l'aumento della temperatura, fin che a  $63^{\circ}$  la sostanza è perfettamente rombica, otticamente identica alla  $\beta$ , con totale scomparsa di ogni traccia di geminazione. Col raffreddamento, avviene con perfetta enantiotropia la trasformazione inversa: lamine nuove di geminazione  $\{010\}$  si formano ordinariamente, in posizione diversa e per lo più in numero minore di quello che si osservava originariamente. Di pari passo con la trasformazione ottica procede quella morfologica: a  $63^{\circ}$  le basi dei due individui triclini geminati si riuniscono in un unico piano; col raffreddamento si riforma tra di esse il caratteristico angolo di circa  $7^{\circ}$ .

Quanto alla fase  $\beta$ , essa non si ottiene dai solventi sopra citati con tanta facilità e regolarità quanto la precedente, rispetto alla quale è indubbiamente metastabile, alla temperatura ordinaria. Di solito, i suoi cristalli compajono per i primi, specie dalle soluzioni in etere acetico o in acetone; ma in un secondo tempo essi copronsi di individui triclini in concrescimento regolare; poi lentamente cedono del tutto il campo alla fase triclinica. Per raffreddamento lentissimo di soluzioni in alcool bollente, o per evaporazione di soluzioni alcooliche in stufa, a temperature vicine a  $+65^{\circ}$ , si può talora averla pura; ma anche in questi casi, abbandonando i cristalli nel liquido, col progressivo raffreddamento comincia a formarsi la  $\gamma$ , che finisce poi per prevalere.

Riscaldando, a secco, nella sopra ricordata stufetta, lamine di sfaldatura basale della fase  $\gamma$ , nella maggior parte dei casi non si nota alcun cambiamento, fino che si arrivi a  $148^{\circ}$ . Talvolta però, fra  $35$  e  $45^{\circ}$  si osserva una brusca trasformazione in  $\gamma$ , con divisione delle lamine in quattro settori, limitati dalle diagonali, con le basi non più contenute in un unico piano, ma formanti tra loro angoli molto sentiti, così da costituire una specie di piramide romba ottusa da una parte, e una corrispondente incavatura dall'altra. Che si tratti di individui della fase  $\gamma$  è provato dalle proprietà ottiche: l'estinzione non è più contemporanea per tutti i colori, e i piani degli assi ottici sono dispersi come già si descrisse per la fase triclinica; tra due settori adiacenti per la diagonale corta l'angolo d'estinzione a luce gialla è di circa  $20^{\circ}$ - $22^{\circ}$ . A  $+63^{\circ}$  C. la distinzione ottica scompare, e l'estinzione torna contemporanea per tutti i colori secondo le diagonali.

Anche le lamine della  $\beta$  che a  $40^{\circ}$  non subiscono alcuna alterazione (e sono le più numerose, come accennai già) quando la temperatura, dopo aver raggiunto  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$  C., si abbassi lentamente, presentano verso  $60^{\circ}$  (talora con qualche ritardo, dovuto a surfusione cristallina) la trasformazione enantiotropa nella fase  $\gamma$ , che è veramente la stabile tra  $0^{\circ}$  e  $+63^{\circ}$ . Solamente, invece della geminazione  $\{010\}$ , con tracce parallele alla diagonale

corta, o accanto a questa, tali lamine sottoposte prima a riscaldamento e poi a raffreddamento, presentano di solito numerose e sottili lamelle secondo l'altra legge, meno precisamente definita, che io ritengo simile a quella del periclino nei plagioclasti, così da lasciar riconoscere, a nicols incrociati, una caratteristica rigatura parallela alla diagonale lunga. Non occorre dire che, riscaldando nuovamente, a  $63^{\circ}$  scompare ogni traccia di geminazione, e la lamina torna rombica ( $\beta$ ), per ridiventare nuovamente triclinica ( $\gamma$ ) ad un ulteriore raffreddamento, con perfetta reversibilità.

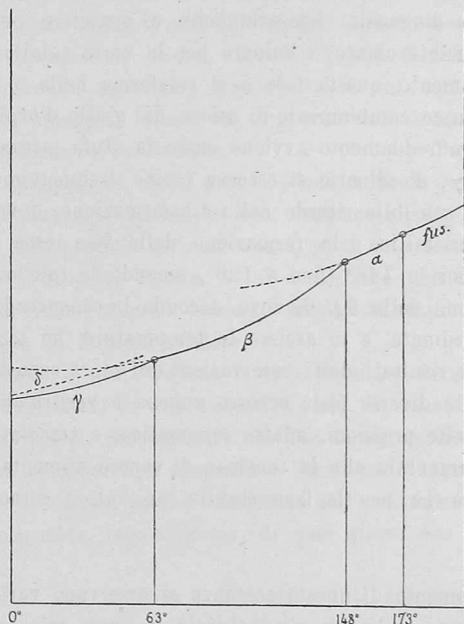


FIG. 6.

Quando poi, riscaldando la sostanza nella stufetta, qualunque sia la modificazione dalla quale si è partiti in origine, si raggiunge la temperatura di  $148^{\circ}\text{C}$ ., si assiste ad una nuova trasformazione enantiotropa, con produzione di una quarta fase ( $\alpha$ ), ben distinta da  $\gamma$  e da  $\beta$  per il colore, che è un giallo d'orpimento chiaro. La trasformazione, se l'innalzamento della temperatura è lento, avviene gradatamente: si forma in un punto della lamina aranciata trasparente una macchia torbida giallo-chiara, formata da un aggregato cristallino di  $\alpha$ ; la macchia s'allarga poi gradatamente, fino ad occupare tutta la lamina. Se si interrompe il riscaldamento prima che la trasformazione sia completa, appena la temperatura scenda sotto  $148^{\circ}$

avviene la trasformazione inversa; le apparenze del fenomeno sono le stesse, notissime, della trasformazione enantiotropa  $\alpha$ -solfo  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -solfo.

A 173° la sostanza fonde in un liquido limpido, di color giallo chiaro; per raffreddamento, da questo si segregano individui cristallini scheletriformi della stessa fase  $\alpha$ , i quali presto si riuniscono a formare un fitto aggregato. Poco posso dire sulle proprietà di questa modificazione, perchè essa è stabile solo ad alta temperatura, e le osservazioni sono assai malagevoli in tali condizioni. I cristalli si presentano in forma tabulare romba, con angolo che non mi pare molto diverso da quelli delle sezioni basali delle fasi  $\gamma$  e  $\beta$ ; le estinzioni sono diagonali; l'assorbimento è maggiore per la diagonale lunga (giallo aranciato chiaro) e minore per la corta (giallo citrino).

Col raffreddamento, questa fase  $\alpha$  si trasforma nella  $\beta$ , come si rileva facilmente dal brusco cambiamento di colore, dal giallo d'orpimento all'arancione; ma se il raffreddamento avviene entro la stufa, senza la presenza di germi di  $\beta$  e di  $\gamma$ , d'ordinario si osserva (come frequentemente accade in casi analoghi) un sensibile ritardo nella trasformazione, dovuto al fenomeno detto surfusione cristallina; la formazione della fase rossa avviene cioè a temperature inferiori a 148° (fino a 120°, secondo le mie osservazioni).

Nel diagramma della fig. 6, dove, secondo la consuetudine, le pressioni sono portate in ordinate, e in ascisse le temperature, ho tentato di rappresentare, secondo i risultati delle osservazioni qui sopra esposte, le condizioni di equilibrio tra le diverse fasi; occorre appena avvertire che il diagramma è, per la parte delle pressioni, affatto schematico, e tracciato solo in base al principio fondamentale che la tensione di vapore aumenta con la temperatura, e che essa ha per la fase stabile un valore minore che per la labile.

Nel comportamento di questa sostanza si osservano vari fenomeni interessanti; ma ciò che vi ha di più notevole, a parer mio, non è tanto il numero relativamente grande delle fasi, e la facilità con cui due di esse si formano insieme, una accanto all'altra, o anche in concrescimento regolare, perchè di questi falsi equilibri, dovuti a scarsa velocità di trasformazione, sono ormai abbastanza numerosi gli esempi; ma piuttosto la evidente influenza della natura del solvente sulla formazione dell'una piuttosto che dell'altra modificazione. Così, da etere si ottiene normalmente, per lenta evaporazione, la  $\delta$ , mentre questa in identiche condizioni non si ha mai da acetone, dove si forma invece ordinariamente solo la  $\gamma$ , accidentalmente talora anche la  $\beta$ .

Sulla natura di questa influenza nulla ancora oserei affermare; ma essa è innegabile, e io credo che non sarebbe inutile se esperienze di questo genere venissero ripetute sopra altre sostanze artificiali, poi che in queste il polimorfismo si può studiare con ben maggiore comodità che non sulla maggior parte dei minerali in natura.