

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1918

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1918.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo)

Chimica. — *Il problema dell'affinità chimica nei cristalli e la velocità di cristallizzazione.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽¹⁾.

Da quando gli spettri dei raggi X hanno dato il modo di riconoscere la posizione degli atomi nei reticoli cristallini, si è presentata ai chimici la questione della natura delle forze che legano gli atomi e le molecole nei cristalli: ed infatti con questo mezzo non fu possibile rilevare la direzione e tanto meno la qualità e l'intensità delle forze colleganti gli atomi nei cristalli. È dunque necessario ricercare se tali forze siano della stessa natura di quelle che i chimici chiamano valenze, se in altre parole è l'affinità chimica che presiede alla formazione dell'edificio cristallino; inoltre sarebbe da vedere se possa ammettersi l'esistenza individuale delle molecole nei cristalli ⁽²⁾.

A me è sembrato che il processo della cristallizzazione potesse fornire dei dati sperimentali per chiarire la prima questione.

Se si considera la configurazione caratteristica di ogni elemento cristallino di un dato corpo, cioè quell'aggruppamento di atomi che costituisce il minore poliedro, vien fatto di persuadersi che nel processo di cristalliz-

⁽¹⁾ Pervenuta all'accademia il 3 agosto 1918.

⁽²⁾ Su tali argomenti vedi le seguenti pubblicazioni: W. H. e W. L. Bragg, *X Rays and Cristal Structure* (1905); Debye e Scherrer, *Göttingen. Nachr. der Königl. Gesellsch. des Wissenschaften*, 1915 (4 e 18 dicembre); 1916, pp. 16-26, 1, 1; 1917, 2, 180; Chemical Society, Annual Reports, 1917, pp. 6-10; 226-235.

zazione debbano avvenire modificazioni nella distanza e nelle posizioni relative degli atomi: la cristallizzazione potrebbe dunque essere considerata come un processo di trasformazione chimica dello stesso genere della trasformazione di due stereoisomeri o di tautomeri, al quale si accompagna naturalmente quello di collegamento delle molecole fra loro; questo non potrebbe dirsi per il caso di molecole monoatomiche o di composti come il cloruro di sodio, nei quali non sembra possa variare (nella cristallizzazione) che la distanza fra atomo ed atomo.

Se poi si considera che uno stesso corpo può assumere forme cristalline diverse (polimorfismo) sembra naturale ammettere che il polimorfismo non sia che isomeria allo stato solido, che non può esistere nello stato liquido e gassoso. E qui torna opportuno ricordare che il chiarirsi dei fatti va rendendo sempre più problematica la distinzione fra polimorfismo ed isomeria, per quanto si sia fatto da vari autori per stabilirla.

Se dunque la cristallizzazione è nella generalità dei casi un processo di trasposizione atomica e di collegamento per mezzo di valenze fra le molecole più o meno libere provenienti dalle fasi gassose e liquide, essa è molto più vicina ad un processo chimico di quanto si potrebbe credere, e la velocità di cristallizzazione è una velocità di reazione.

Giova appena ricordare che la velocità di cristallizzazione, misurata come velocità di accrescimento in cm/sec della fase cristallina ottenuta dal liquido soprafuso, cresce col sopraraffreddamento della sostanza fino ad un valore massimo che si mantiene pressochè costante per un certo intervallo perchè alla superficie di separazione delle due fasi si mantiene costante la temperatura ed uguale a quella di fusione: quando il calore di fusione sviluppato non è più in grado di riportare questa regione della cristallizzazione a tale temperatura, la velocità diminuisce (¹). In questo comportamento si ravvisa una somiglianza con le comuni reazioni chimiche, le quali sono pure accelerate dagli aumenti di temperatura.

La velocità di cristallizzazione deve anche dipendere dalla rapidità più o meno grande colla quale le molecole, dotate del movimento constatato nei liquidi e nei gas secondo la teoria cinetica, possono collocarsi nel reticolo cristallino: e ciò, mentre spiega l'influenza della viscosità (²) e della velocità di diffusione nei liquidi soprafusi o soprasaturi (³), ci indica anche un altro fattore sul quale agisce la variazione di temperatura.

Per dare una conferma a quanto precede mi sono proposto di verificare i seguenti punti, che ne sono la conseguenza:

(¹) Vedi ad es. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen* (1903).

(²) Doelter, *Physikalisch-Chemische Mineralogie* (1905), pp. 105-110.

(³) Su questo argomento ed in genere sulla velocità di cristallizzazione vedi i lavori di R. Marc, *Zeitschr. für Physikal. Ch.* 61, 385; 67, 470; 68, 104; *Zeitschr. für Elektrochemie*, 16 201; 17, 134.

I. Se nei corpi di struttura uguale ed isomorfi si trovino velocità di cristallizzazione uguali o almeno dello stesso ordine di grandezza.

A questo proposito giova notare che, colla moderna conoscenza della struttura dei cristalli, l'isomorfismo deve corrispondere ad una somiglianza o identità di posizione rispettiva degli atomi nelle molecole isomorfe; ne consegue la probabilità di riscontrare analogie nelle velocità di cristallizzazione di corpi isomorfi, a conferma dei concetti suesposti.

II. Se in una serie di sostanze di costituzione chimica perfettamente analoga, si osservino velocità di cristallizzazione paragonabili e dipendenti, a parità delle altre condizioni, dalla grandezza molecolare.

Le misure qui riportate hanno dato una conferma soddisfacente di queste previsioni.

Sostanza	Formula	P. F.	Forma crist.	Velocità	Sopra- raffredd.
m-bromonitrobenzolo . . .	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	56°	rombico	600	21°
m-cloronitrobenzolo . . .	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	44	"	882	20
p-biclorobenzolo	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	52,7	monocli-no-romb.	4800	27
p-bibromobenzolo	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$	87	" "	7000	20
p-bijodobenzolo	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{J} \\ \text{J} \end{matrix}$	129	" "	6000	39
p-clorjodobenzolo	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{J} \end{matrix}$	56	" "	1153	30
benzolo	C_6H_6	5,4	rombico	34500	18
p-xilolo	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	15	monocli-no	3375	20
naftalina	$C_{10}H_8$	80,8	"	9000	30
antracene	$C_{14}H_{10}$	216	"	1600	46
fenantrene	$C_{14}H_{10}$	100	"	1600	20
etere dimetil. ac. ossalico	$CH_3.OOC.COCH_3$	54	"	3860	62
" succinico	$CH_3.OOC.(CH_2)_2.COO.CH_3$	18	—	660	22
" sebacico	$CH_3.OOC.(CH_2)_8.COO.CH_3$	38	—	600	42
" suberico	$CH_3.OOC.(CH_2)_6.COO.CH_3$	-5°	—	non misurab.	20
acido formico	$H.COOH$	8	—	109	16
" acetico	$CH_3.COOH$	17,5	—	2500	32
" caprilico	$C_7H_{14}.COOH$	16,5	—	4714	30
" nonilico (pelargonico)	$C_9H_{18}.COOH$	12	—	2250	24
" laurino	$C_{11}H_{22}.COOH$	44	—	2400	30
" palmitico	$C_{15}H_{31}.COOH$	62	—	6000	30
" stearico	$C_{17}H_{34}.COOH$	69	—	3600	40

Nelle prime due serie di corpi (isomorfi) si notano le prevedute analogie nella velocità di cristallizzazione; il solo clorjodobenzolo, nella seconda serie, si discosta dai corpi con esso isomorfi, in parte forse a causa della notevolmente diversa viscosità. Nella terza serie si nota la grande diversità

fra benzolo e xilolo, dovuta all'introduzione dei metili, che ritardano in modo considerevole la cristallizzazione; per la naftalina e seguenti si hanno, secondo le previsioni, minori velocità rispetto al benzolo; il noto isomorfismo fra antracene e fenantrene è anche accompagnato da identità nella velocità di cristallizzazione. Nella quarta serie si può osservare il forte distacco fra l'etere ossalico e quello succinico, dovuto all'introduzione dei gruppi —CH—; un successivo aumento del loro numero (etere sebacico) non influisce sensibilmente.

Nella serie degli acidi grassi, come era prevedibile per le irregolarità qui osservate nei riguardi di altre proprietà, non vi è un andamento uniforme; si può rilevare soltanto che, all'infuori dell'acido formico, che si distacca notevolmente dagli altri, le velocità di cristallizzazione sono dello stesso ordine di grandezza.

Gli eteri metilici degli acidi grassi elevati, laurinic, palmitico e stearico, hanno tutti e tre velocità minima non misurabile perchè in tutti e tre si formano troppi germi spontanei di cristallizzazione.

Le seguenti misure, riguardanti sali isomorfi, stanno a conferma di quanto è stato notato per corpi organici isomorfi:

Sostanza	Formula	P. F.	Forma crist.	Velocità	Sopra- raffredd.
Nitrato di litio	Li NO ₃	253°	romboedrico	324	33°
" di sodio	Na NO ₃	312	" "	360	46
" di potassio	KNO ₃	339	rombico	1875	69
" d'argento	Ag NO ₃	208	" "	920	38
Cloruro d'argento	Ag Cl	450	monometrico	2140	24
Bromuro d'argento	Ag Br	427	" "	1400	27
" d'arsenico	As Br ₃	31	rombico	600	41
Cloruro d'antimonio	Sb Cl ₃	73	" "	225	65
Bromuro stannoso	Sn Br ₂	215	" "	3600	35
Cloruro stannoso	Sn Cl ₂	250	" "	4500	60
Bromuro mercurico	Hg Cl ₂	238	" "	3000	20

Ritornando ai composti organici è interessante rilevare che la velocità di cristallizzazione del benzolo è fra le più alte che siano state fin qui osservate ed è superata soltanto da quella del fosforo che è di 60000: questo mi ha fatto pensare che il reticolo cristallino del benzolo deve formarsi in modo che il gruppo CH funzioni come un atomo, cosicchè la velocità di cristallizzazione elevata sarebbe giustificata: *a*) dal minimo spostamento degli atomi che sarebbe necessario per la cristallizzazione; *b*) dall'affinità residuale proveniente dai legami doppi o centrici del benzolo (¹).

(¹) In questi ultimi tempi Debye e Scherrer hanno dimostrato con l'interferenza dei raggi X nel benzolo liquido, che questo è effettivamente costituito da anelli esagonali.

Con questo ragionamento si verrebbe ad ammettere implicitamente che i legami fra atomi e molecole nei cristalli siano della stessa natura delle valenze chimiche.

Sulla velocità di reazioni chimiche ha influenza l'affinità espressa quantitativamente come calore di reazione; il moderno sviluppo della teoria cinetica tende anzi a fare la previsione delle velocità di reazione dallo sviluppo termico, e probabilmente il problema verrà risolto, almeno per sistemi gassosi, come già venne risolto quello della previsione degli stati di equilibrio chimico dalla tonalità termica ⁽¹⁾.

Per analogia si potrebbe credere che il calore di fusione di un cristallo fosse in relazione con l'affinità delle reazioni di collegamento degli atomi e delle molecole nello stesso cristallo, e che per tal titolo la velocità di cristallizzazione dovrebbe dipendere dai calori di fusione. Senonchè il processo di fusione è alquanto complesso e dalle poche misure che potrebbero servire a fare dei raffronti non può trarsi alcuna conclusione sicura.

Comunque sia, seguendo i concetti predetti, mi sembrava logico immaginare che, fra due corpi della stessa struttura, l'uno saturo e l'altro non saturo, quest'ultimo dovesse presentare una maggior velocità di cristallizzazione perchè le affinità latenti nei doppi legami debbono favorire il processo di cristallizzazione e questo deve compiersi in condizioni di gran lunga più favorevoli che quelli di un corpo saturo, nel quale gli atomi di carbonio non potranno avere disponibili che delle valenze secondarie di intensità minima.

Tutti i corpi scelti per la riprova sperimentale sono fra loro isomorfi, essendo notorio che tale relazione si riscontra fra tutti i corpi non saturi ed i relativi idrogenati ⁽²⁾. L'isomorfismo completo garantisce l'identità di struttura allo stato solido; e siccome si è riscontrato coi precedenti esempi che i corpi isomorfi e di uguale funzione chimica hanno presso a poco la stessa velocità di cristallizzazione, così il riscontrare fra corpi non saturi e corrispondenti idrogenati delle differenze notevoli, avrebbe singolarmente appoggiato le vedute ora esposte.

Le misure seguenti, in gran parte eseguite per la prima volta, confermano completamente le previsioni fatte.

⁽¹⁾ Marcellin, *Comptes Rendus*, 151 (1910), pp. 152-155; Pratolongo, *questi Rendiconti*, 1917, II, 182; Trautz, *Zeitschr. für Anorg. Chemie*, 102 (1918), pag. 81.

⁽²⁾ Sulle relazioni d'isomorfismo alle quali si allude in questa Nota, vedi Bruni, *Feste Lösungen und Isomorphismus* (1908).

Sostanza	Formula	P. F.	Form. crist.	Velocità	Sopra- raffredd.
Benzolo	C_6H_6	5°,4	rombico	34500	18°
Cicloesano	C_6H_{12}	5	"	3900	16
Naftalina	$C_{10}H_8$	80,8	monocli- no	9000	30
Diidronaftalina	$C_{10}H_{10}$	15	—	150	25
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	100	"	1600	20
Tetraidrofenantrene	$C_{14}H_{14}$	0 (circa)	—	piccoliss.	15
Stilbene	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$	124	"	6000	44
Dibenzile	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	51	"	580	36
Azobenzolo	$C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$	68	"	800	50
Idrazobenzolo	$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$	34	rombico	piccoliss.	34
Acido cinnamico	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$	133	monocli- no	480	23
" idrocinnamico	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	46	"	210	26
Etere dimetilico acido fumarico	$H \cdot C \cdot COOH_2$ $CH_3 \cdot OOC \cdot C \cdot H$	102	triclino (?)	13500	52
Etere succinico	$H \cdot CH \cdot COO \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot OOC \cdot CH \cdot H$	18	—	658	22

Come sempre è accaduto finora, le relazioni fra le proprietà chimico-fisiche e la costituzione dei corpi, si dimostrano per eccellenza nelle serie dei corpi organici; tuttavia, per ciò che riguarda quelli minerali, anche tenuto conto delle misure qui riportate, si può pensare che per la velocità di cristallizzazione entrino in giuoco quelle valenze secondarie o residuali che concorrono alla formazione di complessi e di idrati.

Nei corpi elementari e massime nei metalli, che sono monoatomici, le valenze libere dovrebbero avere per questo riguardo la massima efficienza, e per quanto non si abbiano misure che per il fosforo (tetraatomico, velocità 60000) e per lo zolfo monocli- no il quale, benchè ottoatomico, percorre secondo nostre misure 960 mm. al minuto primo, si può pensare che per gli elementi e specialmente pei metalli la velocità di cristallizzazione sarà assai grande (1).

Concludendo, pure col riconoscere la necessità di ulteriori indagini sperimentali, mi sembra di potere affermare quanto segue:

- I) La velocità di cristallizzazione è una proprietà costitutiva.
- II) I legami fra atomi ed atomi nei reticoli cristallini sono della stessa natura delle valenze chimiche.

Colgo l'occasione per ringraziare la signorina Elisabetta Buschi, laureanda in Chimica pura, che mi ha validamente coadiuvato per ciò che riguarda le misure qui riportate.

(1) Esistono pei metalli soltanto tre misure eseguite da Czochralski con un metodo speciale (Zeitschr. für Physikal. Chemie, 22 (1917), 219-221). Questo A. dà per piombo, zinco e stagno delle velocità già discrete (da 90 a 140 mm.) alla temperatura di fusione; naturalmente, se fosse possibile sopraffreddare, si noterebbero (se tutto va come per gli altri corpi) velocità enormemente maggiori.