

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

Sfaldatura abbastanza facile e perfetta secondo  $\{010\}$ .

Sulla (010) una direzione di estinzione fa circa  $6^\circ$  con l'asse verticale, nell'angolo piano acuto  $[110.010]. [011.010]$ .

Sarebbe stato desiderabile poter confrontare la forma cristallina del clorito con quella del nitrito sodico; ma di questo è nota finora la sola forma anidra, studiata da Fock<sup>(1)</sup>.

Chimica. — *L'isomorfismo del fluoborato e del permanganato di potassio*<sup>(2)</sup>. Nota del Corrisp. FERRUCCIO ZAMBONINI<sup>(3)</sup>.

In recenti lavori, Irving Langmuir<sup>(4)</sup> ha esteso grandemente la teoria dell'« atomo cubico » di G. N. Lewis, tanto da farne sorgere una nuova teoria della valenza: la teoria dell'ottetto.

Le idee di Langmuir hanno vivamente interessato gli studiosi, e sono state già oggetto di notevoli applicazioni: così, per esempio, W. L. Bragg<sup>(5)</sup> ha saputo trarne grande partito nella sua Memoria sulla disposizione degli atomi nei cristalli.

Dalla sua teoria dell'ottetto, Langmuir ha dedotto che, se dei composti formati dallo stesso numero di atomi, possiedono anche uguale numero totale di elettroni, questi ultimi possono disporsi allo stesso modo, nel qual caso i composti od i gruppi di atomi considerati sono detti isosterici. Secondo Langmuir, i composti isosterici devono presentare notevole somiglianza nelle loro proprietà fisiche, fra le quali è compresa, naturalmente, la forma cristallina. Langmuir, anzi, ha elencato addirittura un certo numero di « casi tipici » di isomorfismo, basati sull'isosterismo.

Veramente, Langmuir adopera il termine « isomorfismo » in un senso profondamente diverso da quello generalmente usato. Ed invero, per Langmuir isomorfismo sta ad indicare semplicemente la « somiglianza di forma cristallina » di due sostanze, prescindendo completamente dal criterio della loro capacità a formare cristalli misti, criterio che è considerato come fondamentale non soltanto da Kopp e da Retgers, ricordati da Langmuir, ma anche dallo stesso scopritore dell'isomorfismo, E. Mitscherlich<sup>(6)</sup>, e da tutti coloro, poi, che vogliono sfuggire al pericolo, grandissimo, di confondere l'isogonismo con l'isomorfismo. È, infatti, ben noto, che gli angoli che formano fra loro i piani reti-

<sup>(1)</sup> P. Groth, *Chemische Krystallographie*, II, pag. 18.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

<sup>(3)</sup> Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1922.

<sup>(4)</sup> *Isomorphism, Isosterism and Covalence*. Journ. Amer. Chem. Soc., 1919, XLI, 1543.

<sup>(5)</sup> *The arrangement of Atoms in Crystals*. Phil. Mag., 1920 (6<sup>a</sup>), XL, 169.

<sup>(6)</sup> Basta leggere in proposito la seconda Memoria di Mitscherlich sull'isomorfismo, pubblicata negli Ann. chim. phys., 1821, XIX, e quanto riferisce Arzruni nella sua *Physik. Chemie der krystalle*, pag. 85.

colati fondamentali delle sostanze finora studiate cristallograficamente si raggruppano intorno a certi particolari valori, i quali corrispondono, evidentemente, a condizioni di equilibrio più stabile dei sistemi di punti. Si hanno, e si, i cristalli ipoesagonali, pseudotetragonali, pseudocubici. È chiaro, perciò, che potrà osservarsi « somiglianza di forma cristallina » puramente accidentale fra composti per i quali non può non apparire disperato il tentativo di ricercare delle relazioni chimiche anche lontane. Basterà ricordare il notissimo esempio del borace e dell'augite. In realtà, quando esiste vero e proprio isomorfismo, la miscibilità allo stato solido, sia pure molto limitata, non manca mai: talvolta, non è facile dimostrarne l'esistenza, ed occorre porsi in particolari condizioni sperimentali, come io ho mostrato verificarsi nel caso dei molibdati normali di ittrio e di piombo, come pure dei tungstati di bismuto e di piombo.

Tra gli esempi di isomorfismo illustrati dal Langmuir, ve ne è uno che ha richiamato in particolar modo la mia attenzione, ed è quello costituito da  $KClO_4$ ,  $BaSO_4$  e  $KBF_4$ . Secondo Langmuir, sono isosteri  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{--}$ : si spiegano, perciò, le relazioni cristallografiche, note da lungo tempo, fra  $KClO_4$  e  $BaSO_4$ . Quanto all'isomorfismo di  $KBF_4$  con gli altri due composti, Langmuir osserva che nei composti tipici ad otteetto, quali sarebbero appunto i solfati ed i perclorati, l'ossigeno ha la covalenza 1, come il fluoro: quest'ultimo può sostituirsi, perciò, atomo ad atomo, all'ossigeno.

Langmuir ascrive a Th. V. Barker<sup>(1)</sup> il merito di aver scoperto l'isomorfismo del fluoborato di potassio col perclorato di potassio e con i solfati del gruppo della baritina, come pure l'altro di averlo spiegato abbandonando la teoria ordinaria della valenza e ricorrendo, invece, ai numeri di coordinazione di Werner.

È perfettamente vero che il Barker, nel 1912, ha asserito che, mentre l'isomorfismo dei due primi termini della sua settima serie ( $KClO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $KBF_4$ ) era stato già menzionato da Marignac nel 1867, quello del terzo membro, il fluoborato di potassio, veniva annunciato per la prima volta. Ed è anche vero, che il Barker ha cercato di spiegarlo mediante la teoria werneriana dei numeri di coordinazione. Anzi, il Barker ha affermato di avere egli per il primo tratto partito di quella teoria per spiegare casi non usuali di isomorfismo.

In verità, il Barker è stato preceduto di ben sette anni dallo scrittore di queste pagine. In un lavoro che aveva un titolo molto modesto, pubblicato nel 1905 in un periodico assai diffuso<sup>(2)</sup>, io ho descritto cristallograficamente il fluoborato di rubidio, ed ho notato che i fluoborati di potassio e di rubidio presentano una netta ed innegabile somiglianza di forma cristallina con i perclorati, periodati e permanganati, pure rombici, degli stessi metalli. Soggiungevo che la sostituzione del rubidio al potassio produce la stessa variazione delle costanti cristallografiche sia nel caso dei sali  $BF_4X'$ ,

(1) *Studies in Chemical Crystallography*. Part I. *Co-ordination, Isomorphism and Valency*. Trans. Chem. Soc., 1912, Cl. 2484.

(2) *Beiträge zur kristallographischen Kenntnis einiger anorganischen Verbindungen*. Zeitsch. für Kryst., 1905, XLI, 60-61.

che in quello dei composti  $MnO_4X'$ , e che i volumi molecolari di  $BF_4Rb$  e di  $MnO_4Rb$  sono molto vicini. Affermavo, perciò, essere molto improbabile che le relazioni cristallografiche constatate fra fluoborati e perclorati, permanganati, ecc., alcalini fossero accidentali.

Quanto alla spiegazione del fatto, dopo aver notato che era impossibile ricorrere alle idee di Hiortdahl, perchè la somma delle valenze degli atomi componenti le molecole era diversa nei fluoborati e nei permanganati, ecc., osservavo che era già noto come la sostituzione di un atomo di ossigeno ad uno di fluoro in diversi casi ( $MoO_2F_4Cu \cdot 4H_2O$  e  $MoOF_5Cu \cdot 4H_2O$  ecc.) non produceva variazioni notevoli della struttura cristallina: il fatto da me trovato indicava che altrettanto può accadere quando quattro atomi di ossigeno vengono sostituiti da quattro di fluoro. E concludevo: « Io credo, che una spiegazione ai fatti da me osservati sia da ricercare nei begli studi di Werner sulla costituzione dei composti inorganici. Werner ha mostrato, che atomi plurivalenti possono occupare un solo numero di coordinazione di altri atomi, col che gli riuscì di porre in relazione i fluo- e fluossilali del vanadio, dell'uranio, del molibdeno e tungsteno; la stessa ipotesi, la quale, come mostrò Werner, è di importanza fondamentale, può spiegare molto facilmente la somiglianza cristallografica trovata fra  $BF_4X'$  e  $MnO_4X'$  ».

Io sono stato, quindi, non solo molto esplicito, ma anche, per quel che riguarda i fluoborati ed i perclorati, permanganati ecc., assai più preciso e completo del Barker, non essendomi contentato di ravvicinare le costanti cristallografiche di quei composti, come si è limitato a fare, ripeto, sette anni dopo di me, lo studioso inglese.

Ma non è per fare rivendicazioni di priorità, che giudico ora, come già nel 1912, perfettamente inutili, quando la priorità stessa non può essere dubbia per gli sperimentatori che studiano diligentemente la letteratura degli argomenti che imprendono a trattare, che io torno ad occuparmi dei fluoborati, e dei perclorati e permanganati, dei metalli alcalini.

Una questione fondamentale, infatti, attende sempre la sua soluzione: i fluoborati alcalini sono isomorfi con i perclorati e permanganati alcalini, ovvero presentano con questi ultimi soltanto relazioni cristallografiche?

La domanda, dopo quanto si è esposto nelle pagine precedenti, non è oziosa: non bastano, infatti, delle concordanze cristallografiche, anche molto notevoli, per stabilire l'isomorfismo di due composti, e può riuscire fallace perfino la quasi identità di struttura cristallina. Un esempio tipico, già invocato di recente da V. M. Goldschmidt<sup>(1)</sup>, lo si ha nella coppia oro-alluminio. Questi due elementi possiedono struttura cristallina identica entro il centesimo di Ångström<sup>(2)</sup>: ciò non ostante, almeno per quanto mi è noto,

<sup>(1)</sup> *Krystallographie und Metallkunde*, Zeitsch. für Metallkunde, 1921, XIII, 449 e 518.

<sup>(2)</sup> La struttura sia dell'alluminio, che dell'oro, è quella del reticolo cubico a facce centrate: in ambedue, il lato del cubo elementare con 4 atomi misura 4,07 Å.

la miscibilità è limitatissima, tanto che i cristalli misti più ricchi in alluminio non contengono che 2% in peso di questo metallo, secondo C. T. Heycock e F. H. Neville<sup>(1)</sup>. Viceversa, oro e rame, con notevole differenza delle dimensioni del cubo elementare<sup>(2)</sup>, danno cristalli misti in tutte le proporzioni: argento e rame, invece, con la stessa differenza, sono miscibili molto limitatamente.

Ho, perciò, cercato di stabilire in modo positivo se i fluoborati alcalini sono o no in grado di dare cristalli misti con i corrispondenti perclorati e permanganati. Per le mie esperienze, io ho scelto il fluoborato ed il permanganato di potassio. Data l'intensa colorazione di quest'ultimo composto, era prevedibile a priori che sarebbe riuscito facile l'accertare una miscibilità anche molto tenue del fluoborato di potassio col permanganato dello stesso metallo.

Pesi uguali (un grammo) dei due sali furono disciolti a caldo in acqua, in una capsula di platino. Col raffreddarsi della soluzione si ebbe un primo deposito cristallino: nei giorni successivi se ne separarono degli altri, che furono tenuti distinti. Ciascun deposito fu sempre accuratamente e ripetutamente asciugato fra carta bibula, in modo da liberare i cristallini per quanto era possibile dalle acque madri, ricche in permanganato.

Il primo deposito separato, abbastanza abbondante, era costituito da minuti cristallini, i quali, in massa, presentavano un colore porpora chiaro. Esaminati al microscopio, risultarono, per trasparenza, di un colore violaceo assai chiaro, come quello delle soluzioni molto diluite di permanganato potassico. Erano tutti perfettamente omogenei, ed il colore appariva diluito. Non tutti i cristalli avevano la stessa intensità di colore: in alcuni la colorazione era debolissima. Secondo Brugnatelli<sup>(3)</sup>, i cristalli di fluoborato potassico, ottenuti per evaporazione delle soluzioni pure, sono allungati secondo l'asse *a*, mentre quelli che si formano nelle reazioni microchimiche sono estesi nel senso di *b*. I cristallini contenenti permanganato potassico sono, invece, presso a poco ugualmente estesi nelle direzioni *c* e *b*: sovente sono un po' allungati secondo *c*. Ho riscontrato in essi le forme  $m\{11\{$  e  $d\}102\{$  dominanti, e  $c\}001\{$  sempre esile: l'habitus dei cristalli più allungati nella direzione dell'asse verticale corrisponde a quello della fig. 527 del vol. II della *Chemische Krystallographie* di P. Groth, che rappresenta uno dei tipi comuni nel perclorato di potassio.

Alcune poche misure prese nei cristalli di fluoborato potassico contenenti permanganato, si accordano con i valori calcolati da Brugnatelli per il composto puro. Così, per  $(102):(102)$  io ho trovato  $78^\circ 11'$  e  $78^\circ 14'$  ( $78^\circ 10'$  calc.) La zona  $[001]$  sembra essere piuttosto disturbata: in uno stesso cristallo io ho misurato  $(110):(110) = 76^\circ 51'$  e  $(110):(110) = 76^\circ 10'$ : il valore teorico è  $76^\circ 36'$ , secondo Brugnatelli.

(1) Proc. Roy. Society. serie A, 1914, XC, 560.

(2) Il lato del cubo elementare con quattro atomi misura 3,61 Å. nel rame, 4,07 nell'oro; nell'argento, si ha praticamente lo stesso valore che nell'oro (4,06 Å.).

(3) Rend. Accad. Linci, 1894 (5), III, (I), 339.

I cristalli misti in questione non presentano pleocroismo, come era, del resto, da aspettarsi. Retgers (1), infatti, riferisce che gli aghetti esilissimi, trasparenti di  $\text{KMnO}_4$  non sono pleocroici, e che altrettanto accade nei cristalli di  $\text{KClO}_4$  che contengono poco  $\text{KMnO}_4$ .

Il secondo deposito separato era costituito da cristalli molto minuti, i quali in massa possedevano un bel colore rosso vinoso, molto più intenso di quello osservato nel primo deposito. Anche questi cristalli al microscopio apparvero omogenei, trasparenti. Il loro habitus era molto variabile: alcuni, molto piccoli, si presentavano presso a poco ugualmente estesi secondo due degli assi cristallografici, mentre i più grandi erano allungati.

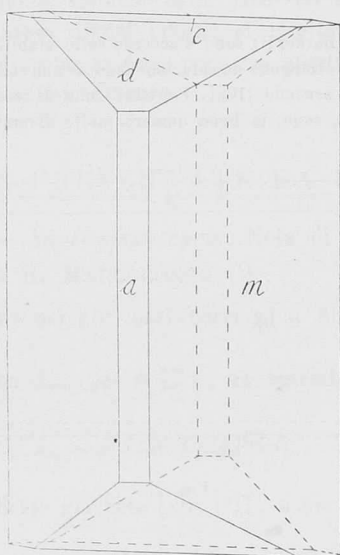


FIG. 1.

Anche in questo caso, mediante misure goniometriche, fu possibile stabilire che la direzione di allungamento era l'asse  $c$ . Nella fig. 1 è riprodotto uno di tali cristalli, nel quale furono identificate le forme  $m\{110\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $c\{001\}$  e  $a\{100\}$ . Alcuni valori misurati sono i seguenti:

|  |      |                |                   |
|--|------|----------------|-------------------|
| $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 76^\circ 29'$ | mis. | $76^\circ 36'$ | calc. Brugnatelli |
| $(\bar{1}10):(\bar{1}\bar{1}0) = 76$     | 34 " | 76             | 36                |
| $(102):(\bar{1}02) = 78$                 | 35 " | 78             | 10                |
| $(001):(102) = 39$                       | 10 " | 39             | 5                 |

I cristalli di fluorato potassico del secondo deposito non contenevano che 0,4%  $\text{KMnO}_4$ .

(1) Zeitsch. phys. Chemie, 1891, VIII, 14-15.

Un terzo deposito conteneva già dei cristallini di permanganato potassico quasi puro. Il quarto ed ultimo deposito, raccolto dopo diversi giorni, si componeva quasi esclusivamente di cristalli di permanganato potassico, mescolati a pochi minuti cristallini di fluoroborato potassico contenenti  $\text{KMnO}_4$ , identici a quelli del secondo deposito. Interessante è il fatto, che, spezzando alcuni cristalli di permanganato, si è trovato che essi contenevano un nucleo di fluoroborato rosso vinoso; è evidente, perciò, che in quei casi il permanganato si era depositato intorno ad un cristallino preesistente di  $\text{KBF}_4$ , contenente un poco di  $\text{KMnO}_4$ . I cristalli di permanganato, esaminati accuratamente, si sono dimostrati privi di fluoroborato, del quale non possono contenere che tutt'al più tracce.

Groth, Muthmann e Barker<sup>(1)</sup> sono d'accordo nello stabilire che i cristalli di permanganato potassico che si ottengono da soluzioni acquose non contenenti altre sostanze sono costantemente prismatici secondo  $\{102\}$ . I cristalli che si sono separati, invece, dalla soluzione contenente  $\text{KBF}_4$  sono, in buon numero, molto diversi, e, precisamente, schiacciati

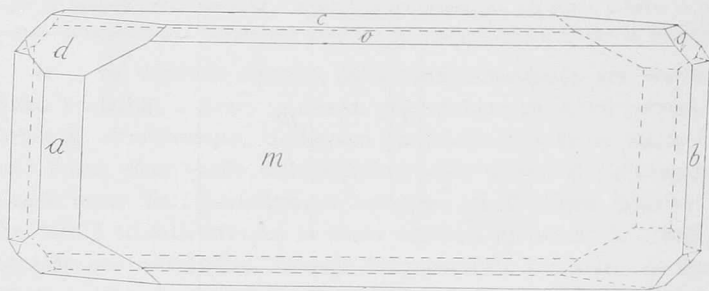


FIG. 2.

secondo una coppia di facce parallele di  $\{110\}$ , nel qual caso possono anche essere allungati nel senso dello spigolo di combinazione di quelle facce col pinacoide base, come mostra la fig. 2, che rappresenta un tipo estremo, con le forme  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ . Altri cristalli, invece, non sono così allungati, e nemmeno tanto tabulari, ed appaiono, allora, corti e tozzi. I cristalli del tipo ordinario sono decisamente rari.

Si tratta, in genere, di cristalli notevolmente perturbati, tanto che l'angolo  $(001):(110)$  differisce in alcuni casi perfino di  $18'$  da  $90^\circ$ , ed in uno stesso cristallo per i quattro angoli  $(001):(111)$ ,  $(001):(\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $(00\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e  $(00\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$  si sono trovati valori oscillanti fra  $63^\circ 40'$  e  $64^\circ 46'$ , pur essendo le misure da considerarsi come buone. Altri angoli, invece, sono costanti: così, per  $(001):(011)$  si sono misurati valori compresi fra  $52^\circ 23'$  e  $52^\circ 25'$ , mentre il valore teorico di Muthmann è  $52^\circ 23\frac{1}{2}'$ . Anche l'angolo  $(102):(\bar{1}02)$  ha dato valori normali:  $78^\circ 20'$  ( $78^\circ 18'$  calc.).

<sup>(1)</sup> Per le indicazioni bibliografiche cfr. *Chemische Krystallographie* di Groth, II, 168.

Dalle esperienze eseguite, risulta accertato che  $\text{KBF}_4$  e  $\text{KMnO}_4$  possono dare cristalli misti, del tipo del fluoborato, i quali contengono, operando nelle mie condizioni sperimentali, tutt'al più 0.4%  $\text{KMnO}_4$ . La miscibilità allo stato solido è, perciò, assai piccola. Dal lato del permanganato potassico la miscibilità, poi, è praticamente nulla.

Le nuove ricerche dimostrano che ben a ragione avevo sostenuto nel 1905 che le somiglianze cristallografiche da me accertate tra i fluoborati ed i perclorati e permanganati alcalini non erano accidentali: ora possiamo affermare che si tratta di vero e proprio isomorfismo, per quanto ridotto ad un grado assai limitato, come dimostra la scarsissima miscibilità allo stato solido, che si verifica, per giunta, soltanto dalla parte del fluoborato di potassio.

In un prossimo lavoro riferirò intorno ai risultati ottenuti col fluoborato ed il perclorato di potassio, come pure con questi composti, il permanganato potassico ed il solfato di bario.

#### NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sugli spazi curvi*. Nota di C. BURALI-FORTI, presentata dal Socio R. MARCOLONGO <sup>(1)</sup>.

Dò alcune formule per gli spazi curvi ad  $n$  dimensioni, riferendomi a cose già note <sup>(2)</sup>.

1. Indichiamo con  $\lambda_m$ , per  $m \geq 2$ , la speciale  $\mathbf{H}_m$  [cfr. <sup>(e)</sup>, n. 5] definita, ponendo:

$$(1) \quad \lambda_m = \beta^{-1} (d^{m-1} \beta / dP^{m-1}),$$

avendo  $P, \beta$  il significato già noto [cfr. <sup>(a)</sup>], e per la quale vale la formula notevole:

$$(2) \quad d\lambda_m = \lambda_{m+1} dP - \lambda_2 dP \cdot \lambda_m.$$

Infatti. Da  $\beta\beta^{-1} = 1$  si ha, differenziando e tenendo conto della (1) per  $m = 2$ ,

$$d\beta^{-1} = -\beta^{-1} (d\beta/dP) dP. \beta^{-1} = -\lambda_2 dP \cdot \beta^{-1},$$

<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 23 giugno 1922.

<sup>(2)</sup> Citerò i lavori seguenti che indicherò con <sup>(a)</sup>, <sup>(b)</sup>, ... <sup>(e)</sup>.

T. Boggio, <sup>(a)</sup> *Geometria assoluta degli spazi curvi*. Nota I. [Rend. Lincei, vol. XXVIII (1919), pp. 58-62]. — <sup>(b)</sup> *Idem*. Nota II. (pp. 169-174) — <sup>(c)</sup> *Sulla geometria assoluta degli spazi curvi*. [Atti Acc. Torino, vol. LIV, (1918), pp. 186-200].

C. Burali-Forti, <sup>(d)</sup> *Sugli operatori differenziali omografici*. [Rend. Lincei, vol. XXV (1916), pp. 51-59]. — <sup>(e)</sup> *Operatori per le iperomografie*. [Atti Acc. Torino, vol. LVII (1922), pp. 285-292].