

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI

1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

spetto all'assoluto. Ne risulta che le superficie S (o le S') vengono a identificarsi colle superficie a curvatura totale nulla della metrica iperbolica od ellittica (1).

È noto, poi, che sulle superficie S parallele a curvatura nulla le asintotiche si corrispondono, e corrispondono a quelle delle polari S' . E siccome le asintotiche in metrica non-euclidea od euclidea sono le medesime, ne consegue:

Due qualunque delle superficie S, S' sono le due falde focali di una congruenza rettilinea W , onde ci troviamo precisamente nelle condizioni del teorema di permutabilità ricordato da principio.

Da ultimo osserviamo che, in metrica non-euclidea, si corrispondono le linee di curvatura sulle S e sulle S' e corrispondono alle sviluppabili delle congruenze $(r), (r')$. Adunque: *in metrica euclidea le sviluppabili delle congruenze $(r), (r')$ si corrispondono e tagliano sulle superficie stratificate S, S' un sistema coniugato.*

Per questa proprietà le congruenze qui considerate rientrano come caso particolare in una classe recentemente studiata dal prof. Fubini (2).

Terminiamo coll'osservare che le proprietà dedotte nel presente numero mediante considerazioni di metrica non-euclidea potrebbero facilmente constatarsi colle formole sviluppate nei numeri precedenti.

Chimica-fisica. — *Soluzioni solide fra composti di elementi a valenza diversa* (3). Nota del Socio G. BRUNI e di G. R. LEVI (4).

Fra i casi di formazione di cristalli misti più interessanti e degni di essere investigati coi nuovi metodi basati sull'impiego dei raggi X sono quelli presentati da coppie di composti di elementi aventi valenza diversa e costituiti quindi da numeri diversi di atomi.

È infatti da chiedersi come possa in tali casi avvenire la sostituzione reciproca degli atomi vicarianti nel reticolo ed è interessante di indagare se e quali mutamenti si producano nel reticolo stesso.

Un caso notissimo ed assai importante è quello dell'isomorfismo fra molibdati dei metalli alcalino-terrosi e del piombo da un lato e quelli delle terre rare dall'altro, studiati da Zambonini (5).

(1) Vedi le citate *Lezioni*: 2ª edizione, vol. I, § 221; 3ª edizione, vol. II, § 492.

(2) *Su alcune classi di congruenze dirette e sulle trasformazioni delle superficie R* [Annali di matematica, serie IV, tomo I, pag. 250 sgg. (1924)].

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del Politecnico di Milano.

(4) Pervenuta all'Accademia il 14 ottobre 1924.

(5) *Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana*, vol. XLV (1915), pag. 1; *Rendiconti dei Lincei*, vol. XXXII, 1923 (1º sem.), pag. 518.

Ci è parso particolarmente interessante da questo punto di vista studiare esempi, i più semplici possibili, di tale tipo di composti isomorfi od isodimorfi. Il caso più semplice noto finora è quello della coppia $MgCl_2 - LiCl$ per i quali Sandonnini (1) ha trovato, mediante l'analisi termica, che essi allo stato anidro si depositano dalle miscele fuse dando una serie continua di cristalli misti. La grande deliquescenza dei sali non ci ha permesso finora di sperimentare su tale coppia col metodo di Debye e Scherrer, ciò che faremo ora, avendo preparato dispositivi a tale scopo. Altri esempi adatti, ma più complicati per la presenza di polimorfismo, sono quelli delle miscele degli alogenuri di cadmio con quelli rameosi studiati con l'analisi termica da G. Hermann (2) e di cui stiamo iniziando lo studio coi raggi X.

Come primo caso da sperimentare abbiamo invece fermato la nostra attenzione sulla coppia $MgF_2 - LiF$ in cui, per analogia col caso dei cloruri, appariva verosimile la formazione di soluzioni solide.

Poichè questa coppia non era ancora stata studiata con l'analisi termica, abbiamo incaricato di questa ricerca il dott. G. Tacchini che di essa rende conto in un lavoro pubblicato nella Gazzetta chimica italiana (3), al quale rimandiamo per i dettagli. Da esso risulta che questi due fluoruri danno soluzioni solide; anzi, dall'esame sommario di questa curva, che presenta un minimo a 669° , apparirebbe che si formino in tutte le proporzioni. Anche seguendo la curva di raffreddamento sino a 300° , non si è riusciti a osservare un effetto termico indicante la scomposizione dei cristalli misti. Tali conclusioni non appaiono però accettabili in questa forma così rigorosa, come già fa notare il dott. Tacchini. Infatti i due composti non sono isomorfi cristallograficamente, anzi cristallizzano in sistemi diversi.

Il fluoruro di litio cristallizza in cubi a facce centrate; l'esame cristallografico è stato fatto da Poulenc e da Behrens (4), e quello coi raggi X da Debye e Scherrer, Davey, Hull (5).

Invece il fluoruro di magnesio (minerale Sellaite) cristallizza nel tetragonale con un rapporto c/a 0.6596 e cioè assai distante dal cubico (6). Sembra quindi inevitabile ammettere che si tratti di isodimorfismo e che vi siano due serie di cristalli misti. È ben noto che l'analisi termica è un metodo troppo poco sensibile per decidere in modo sicuro tali questioni quando la lacuna di miscibilità è piccola. Ad ogni modo il lavoro del Tacchini di-

(1) Gazzetta Chimica, 44 (I), pag. 377 (1914).

(2) Zeit. anorg. Chem. 71, pag. 257 (1911).

(3) Gazz. chim. ital. 54 (II) 1924, pag. 777.

(4) Ann. Chim. Phys. (7) 2, pag. 22 (1894); Behrens-Kley, *Microchem. Analyse* 1^o, pag. 46 (1921), Lipsia.

(5) Phys. Zeit. 17, pag. 277 (1916); ibid. 19, pag. 474 (1918); Phys. Rev. 21, pag. 143 (1923); Proc. Am. Inst. Electr. Engr. 38, pag. 1171 (1919).

(6) Dana, *System of Mineralogy*, pag. 164 (1914).

mostra in modo indiscutibile la formazione di cristalli misti in un intervallo larghissimo e, anzi, che la eventuale lacuna di miscibilità deve essere assai piccola; il sistema si presta quindi bene ad essere studiato coi raggi X. Che i cristalli misti rimangano stabili anche a bassa temperatura non si poteva ritenere sicuro, quantunque non si fosse riusciti a cogliere l'effetto termico della loro scomposizione; è noto infatti che tali effetti termici sfuggono facilmente quando sono poco intensi e la scomposizione è lenta. In questo caso, data la insolubilità di MgF_2 non si poté applicare alla diagnosi di tale questione il confronto del calore di soluzione dei cristalli temperati con quelli ricotti e con le miscele meccaniche come fu fatto in altri casi (1).

In questa prima serie di ricerche ci siamo limitati a studiare cristalli misti del tipo LiF preparati per solidificazione di miscele fuse la cui composizione sta fra LiF ed il minimo della curva che corrisponde a 64% in peso di MgF_2 ; e precisamente abbiamo sperimentato con miscele contenenti 20,30 e 40% in peso di MgF_2 , ossia 17,25; 26,3 e 35,7 mol. MgF_2 per 100 mol. della miscela (come nel lavoro di Tacchini, consideriamo, per comodità, pel fluoruro di litio la mol. doppia Li_2F_2).

Abbiamo anzitutto studiato i due componenti puri, usando il solito apparecchio di Debye e Scherrer con un antiscatolo di rame e preparato di 1,5 mm. di diametro.

I. *Fluoruro di litio.* — Si è usato lo stesso prodotto puro Kahlbaum analizzato da Tacchini. I valori ottenuti sono riportati nella tabella I. La fig. 1 della tavola annessa riproduce la metà del fotogramma relativo. Il centro del fotogramma, come in tutte le altre figure, è a destra.

TABELLA I. — LiF.

Nº.	$\theta/2$	I	K	h_1, h_2, h_3	C_α	C_β	Nº.	$\theta/2$	I	K	h_1, h_2, h_3	C_α	C_β
1	17,9	mf	β	111	—	0,177 ₃	11	43,7	dd	β	400	—	0,173 ₀
2	19,8	ff	α	111	0,195 ₅	—	12	49,8	md	α	400	0,191 ₂	—
3	20,7	m	β	200	—	0,176 ₀	13	50,2	d	β	420	—	0,171 ₆
4	23,0	ff	α	200	0,195 ₄	—	14	56,3	md	α	331	0,191 ₀	—
5	29,5	md	β	220	—	0,174 ₁	15	58,6	f	α	420	0,190 ₇	—
6	33,0	f	α	220	0,192 ₅	—	16	63,2	dd	β	511	—	0,171 ₇
7	35,2	dd	β	311	—	0,173 ₇					333		
8	36,8	d	β	222	—	0,173 ₁	17	69,0	f	α	422	0,190 ₇	—
9	39,6	m	α	311	0,192 ₂	—	18	76,8	d	β	440	—	0,172 ₀
10	41,6	m	α	222	0,191 ₃	—							

(1) v. G. Bruni, *Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide*, Memoria R. Accademia dei Lincei, pag. 52 (1912).

Le linea corrispondente alla K_{α} per (333) o (511) manca nella nostra fotografia essendo la pellicola impressionata fino a valori angolari massimi di 165° ; le radiazioni K_{β} , corrispondenti ai n. 11, 13 e 16 e da noi osservate, non figurano nella tabella di Debye e Scherrer, evidentemente per una minore esposizione; questa constatazione è importante per quanto esporremo dopo e servirà a dimostrare che le nostre condizioni sperimentali erano tali da non poter attribuire ad esse l'assenza di certe linee.

Il valore di 30° , dato nella tabella di D. e S., non è stato da noi riscontrato; questo valore non era stato ordinato. Abbiamo osservato due linee per valori angolari 21,5 e 24,5, e cioè rispettivamente $\theta/2 = 10,7$ e $12,2$: il primo debole ed il secondo medio, dovuti però alla carta da sigarette che fu da supporto al preparato, come risultò da prova in bianco. I valori di C

della tabella corrispondono a $\frac{\text{sen } \theta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$; assumendo per λ_{α} 1,54 e per

λ_{β} 1,39 Å, si calcola dalle righe α il valore medio 4,03 e dalle β 4,04 Å; nel calcolo delle medie si sono escluse le righe fino al n. 5 perchè la loro posizione è troppo affetta dall'errore per il diametro del preparato. I valori da noi osservati concordano perfettamente con quelli di AA. precedenti e specialmente con quelli di Hull (4,02) o di Davey (4,014).

Per la densità si calcola

$\frac{4 \cdot 25,94 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24}}{(4,03)^3 \cdot 10^{-24}} = 2,605$, mentre i valori trovati coi metodi soliti variano fra 2,58 e 2,61.

II. *Fluoruro di magnesio*. — Prodotto puro Kahlbaum fuso e macinato. La maggior dimensione dei singoli cristallini si traduce nella caratteristica punteggiatura (fig. 4). I valori sperimentali risultano dalla tabella II in cui figurano ben 31 linee dovute alla radiazione K_{α} . I valori sperimentali riportati sono stati interpretati assumendo il rapporto assiale 0,66 della cristallografia. Si ricavano però così dei valori di a e c che debbono essere nettamente inferiori al reale, dato che da essi si calcola una densità marcatamente inferiore ai valori sperimentali attendibili (il valore dato da Cossa, e che si accorderrebbe con quello dedotto dalle costanti reticolari, è pure certamente inferiore al vero). Risultati migliori si avrebbero per la densità assumendo un valore più piccolo pel rapporto assiale. I diagrammi di Hull non si prestano in questo caso; ad ogni modo, considerato che per lo scopo del presente lavoro non occorre la conoscenza della struttura del reticolo, rimandiamo ad uno studio ulteriore l'interpretazione precisa di questi risultati anche in funzione delle intensità.

TABELLA II. — MgF_2 .

N ^o .	$\theta/2$	I	K	d	h_1, h_2, h_3	a	N ^o .	$\theta/2$	I	K	d	h_1, h_2, h_3	a
1	12,9	m	β	3,112	200	6,22	20	45,2	md	α	1,084	440	6,12
2	14,4	f	α	3,090	200	6,18	21	47,1	mf	α	1,050	350	6,12
3	18,3	m	α	2,450	201	6,15	22	48,3	md	α	1,030	441	6,04
4	19,5	md	α	2,305	121	6,22						600	6,18
5	20,7	ff	α	2,174	220	6,15	23	51,8	md	β	0,887	153	6,06
6	22,3	m	α	2,025	002	6,14						134	6,07
7	24,5	md	β	1,675	300	6,08	24	52,6	d	α	0,970	333	6,04
					230	6,05						114	6,04
8	26,1	md	α	1,745	202	6,09	25	55,0	dd	β	0,849	620	6,14
					311	6,12						551	6,14
9	27,3	ff	α	1,676	230	6,05	26	56,5	md	α	0,923	451	6,07
					202	6,09						27	57,7
10	28,6	mf	α	1,607	122	6,06	28	58,6	m	α	0,903	224	6,04
11	29,2	dd	α	1,577	231	6,17	29	60,5	ff	α	0,885	153	6,04
12	30,7	f	α	1,506	400	6,03						134	6,06
13	32,3	d	α	1,441	330	6,12	30	63,4	dd	β	0,777	205	6,09
					240	6,10						31	64,1
14	34,4	ff	α	1,362	331	6,14	32	65,0	m	α	0,850	551	6,15
					103	6,09						33	67,3
15	36,1	d	α	1,308	113	6,03	34	68,8	ff	α	0,825	533	6,10
16	37,5	dd	α	1,265	303	6,04	35	70,5	d	α	0,817	334	6,05
17	38,9	md	β	1,107	133	6,16						36	75,0
18	41,8	d	α	1,155	511	6,14	37	76,8	m	α	0,790	115	6,09
					133	6,16						38	80,5
19	43,9	f	α	1,111	308	6,06							

III. *Miscela.* — Come si è detto in principio, furono studiate miscele di tre diverse composizioni al 20, 30 e 40% in peso di MgF_2 .

Per le miscele al 20% fu studiato innanzi tutto il miscuglio meccanico ottenuto dai due prodotti macinati separatamente e poi mescolati. Il relativo fotogramma (fig. 2 nella tavola) permette di distinguere tutte le principali linee del fluoruro di magnesio che corrispondono ai nn. 2, 5, 9, 10, 12, 14, 18, 19, 26, 29 di questa sostanza; di esse, solo tre (e cioè i nn. 5, 18 e 26) cadono in posizione da potersi confondere con quelle del fluoruro di litio e perciò sono ben sette linee delle più caratteristiche che permettono di sta-

bilire come nella miscela meccanica sia possibile di rilevare assai bene coi raggi X la presenza di un tenore di MgF_2 pari al 20%.

La miscela al 20% fu poi fusa in un una capsula di platino; e la miscela, fusa in strato sottile, fu fatta bruscamente raffreddare immergendo la capsula in acqua fredda. Il prodotto venne poi macinato cercando di evitare il riscaldamento, ed esaminato coi raggi X. Ne furono fatti tre fotogrammi rispettivamente con 4, 6, 8 ore di esposizione con 7-8 milliampères; nella fig. 5 è riportato il fotogramma con 8 ore di esposizione. Abbiamo ritenuto utile di aumentare l'intensità di esposizione per metterci nelle condizioni più atte a far rivelare le righe di MgF_2 eventualmente presenti. Il fotogramma ed i valori numerici della tabella III *dimostrano come nessuna di tali linee sia comparsa*: e cioè come, a differenza del fotogramma della miscela meccanica, *si abbiano le sole linee di LiF*.

Infine questa massa temprata fu ricotta a 600° per due ore e poi raffreddata lentamente ed esaminata coi raggi X. Il relativo fotogramma non è riprodotto nella figura perchè esso risultò essenzialmente identico a quello della miscela meccanica, non solo per il numero delle linee osservate ma anche per la loro intensità. La posizione delle linee risulta dalla tabella III. Confrontando i tre fotogrammi, si possono ora rilevare le seguenti particolarità: la linea 6 della tabella II è più forte nel miscuglio meccanico e nel ricotto, nei quali può considerarsi come somma della n. 5 di MgF_2 e della n. 3 di LiF, mentre nel temprato deriva dal solo LiF. Lo stesso accade per la 24 della tabella III, la quale 24 nel miscuglio meccanico e nel ricotto è la somma di MgF_2 n. 26 e di LiF n. 14 mentre nel temprato corrisponde solo all'ultimo.

Nelle miscele al 30%, tenendo conto dei risultati di quelle al 20%, si esaminò soltanto il prodotto temprato e quello ricotto, quest'ultimo potendo ritenersi senz'altro identico alla miscela meccanica. Il fotogramma della miscela temprata al 30% è riportato nella fig. 3 della tavola.

Nel confrontare i valori sperimentali delle due miscele al 30% temprato e ricotto, si deve tener conto che l'intensità di esposizione è diversa e cioè 6 ore pel temprato e 4 ore pel ricotto, sempre ad un regime di 7-8 milliampères. Si osserva che anche nel temprato, a differenza del caso precedente, appaiono parecchie righe di MgF_2 , indizio evidente di presenza di cristalli dei due tipi. Alcune delle più caratteristiche linee di MgF_2 , però mancano.

TABELLA III. — Miscela LiF + MgF₂.

N ^o .	20 % MgF ₂						30 % MgF ₂				40% MgF ₂		Sostanza deter- minante le linee e loro N ^o . d'ordine
	mis. mecc.		temperato		ricotto		temperato		ricotto		temperato		
	θ/2	I	θ/2	I	θ/2	I	θ/2	I	θ/2	I	θ/2	I	
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,5	d	MgF ₂ N ^o 1
2	14,0	d	—	—	14,0	d	13,9	md	14,1	d	14,0	m	MgF ₂ " 2
3	17,6	m	17,5	m	17,7	md	17,5	mf	17,7	m	17,6	md	LiF " 1
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,4	d	MgF ₂ " 3
5	19,7	ff	19,3	ff	19,5	ff	19,5	ff	19,7	ff	19,5	ff	LiF " 2
6	20,5	m	20,1	md	20,5	mf	20,7	md	20,7	mf	20,5	mf	LiF " 3 e MgF ₂ N ^o 5.
7	22,6	ff	22,4	ff	22,7	ff	22,7	ff	23,0	ff	22,7	ff	LiF " 4
8	—	—	—	—	—	—	24,1	dd	—	—	24,0	d	MgF ₂ " 7
9	26,7	md	—	—	26,8	d	27,2	md	27,0	m	26,8	mf	MgF ₂ " 9
10	28,0	d	—	—	28,2	d	—	—	—	—	28,1	md	MgF ₂ " 10
11	29,3	md	29,1	mf	29,4	md	29,0	m	29,2	d	29,1	md	LiF " 5
12	30,5	d	—	—	30,5	d	—	—	—	—	30,4	md	MgF ₂ " 12
13	32,7	ff	32,2	ff	32,9	ff	32,6	ff	33,1	f	32,7	ff	LiF " 6
14	33,7	md	—	—	33,9	md	—	—	34,2	m	33,8	mf	MgF ₂ " 14
15	—	—	—	—	—	—	36,2	d	—	—	36,0	dd	MgF ₂ " 15
16	31,6	d	31,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	LiF " 8
17	39,3	m	39,0	mf	39,5	m	39,0	m	39,5	m	39,1	md	LiF " 9
18	41,4	m	41,0	mf	41,5	m	41,2	mf	41,5	m	41,3	m	LiF " 10 e MgF ₂ N ^o 18.
19	43,2	d	—	—	43,5	d	—	—	—	—	43,5	md	MgF ₂ " 19
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44,7	d	MgF ₂ " 20
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	46,8	d	MgF ₂ " 21
22	49,6	m	49,4	m	49,8	m	49,7	md	49,9	d	49,5	md	LiF " 12
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51,6	dd	MgF ₂ " 23
24	56,0	m	55,6	md	56,3	m	55,7	md	56,0	d	55,9	md	LiF " 14 e MgF ₂ N ^o 26.
25	58,5	f	58,0	f	58,7	f	58,2	f	58,8	f	58,3	f	LiF " 15 e MgF ₂ N ^o 28.
26	60,0	dd	—	—	60,1	d	—	—	—	—	60,1	mf	MgF ₂ " 29
27	63,0	dd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	LiF " 16
28	—	—	—	—	—	—	65,0	md	65,2	d	64,9	md	MgF ₂ " 32
29	68,8	f	68,5	f	69,1	f	68,5	f	69,0	f	68,6	f	LiF " 17 e MgF ₂ N ^o 34.
30	76,4	dd	76,0	dd	76,5	dd	—	—	—	—	76,4	d	LiF " 18 e MgF ₂ N ^o 37.
31	—	—	—	—	—	—	—	—	79,9	md	79,9	md	MgF ₂ " 38

Particolarmente si deve tener conto delle linee 14 e 31 proprie di MgF₂ e che si ritrovano solo nel prodotto ricotto; si deduce che la scissione dei cristalli misti nel prodotto temprato, pur essendo evidente, non è completa.

Per le miscele al 40% fu esaminato solo il prodotto temprato; appaiono nel fotogramma (fig. 6 della tavola) evidenti molte righe del fluoruro di magnesio. Un esame delle intensità relative permette di dedurre, analogamente alle miscele al 30%, che la scissione dei cristalli misti non è completa neppure in questo caso, per quanto molto più spinta che non nei precedenti casi, poichè le linee proprie a MgF_2 sono assai più numerose che non nei casi precedenti. In presenza di questo non abbiamo creduto necessario di provare il miscuglio ricotto, nè miscugli più ricchi in MgF_2 .

Interessante appare anche il confronto delle miscele temprate, da un lato, e di quelle meccaniche o ricotte, dall'altro, per ciò che si riferisce alle dimensioni del reticolo. Facendo il confronto delle medie delle diverse linee osservate e riferendoci a quelle proprie a LiF , si osserva che i valori angolari dei prodotti ricotti o delle miscele meccaniche coincidono con quelli di LiF puro, mentre quelli dei prodotti temprati sono nettamente inferiori; dalla media di essi si deduce per i cristalli misti con 17,25 mol. % MgF_2 una costante reticolare 4,07 Å anzichè 4,03 Å come si era sopra calcolato pel fluoruro di litio puro.

Riassumendo:

I. L'esame coi raggi X conferma quanto era stato trovato con l'analisi termica, e cioè che fluoruro di litio e fluoruro di magnesio danno soluzioni solide.

II. Tali cristalli misti subiscono una scomposizione a bassa temperatura per raffreddamento lento oppure per ricottura.

III. Mediante tempera energica, si riesce a portare a temperatura ordinaria soluzioni solide del tipo LiF contenenti 20% in peso di MgF_2 ; per le miscele più ricche in MgF_2 si ha, anche in tal caso, una scissione parziale.

IV. La sostituzione di un certo numero di molecole di MgF_2 ad un corrispondente numero di molecole doppie Li_2F_2 non porta alcuna alterazione sostanziale nel reticolo del fluoruro di litio, nè fa apparire linee nuove nei fotogrammi corrispondenti.

V. Nella formazione dei cristalli misti ha luogo un leggero aumento del volume della cella elementare, analogamente a quanto fu osservato dagli autori precedenti in casi simili.

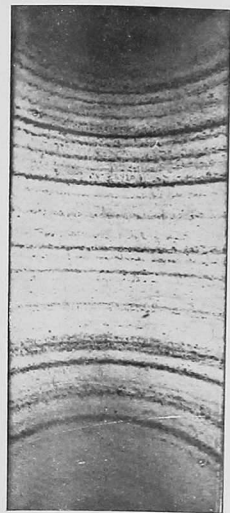


Fig. 4 --- Mg F₂

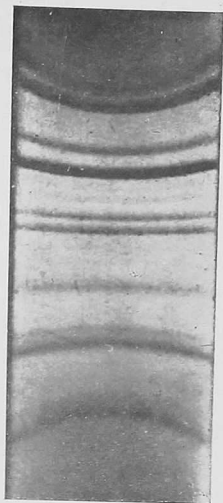


Fig. 5 --- 80% Li F + 20% Mg F₂ temperato

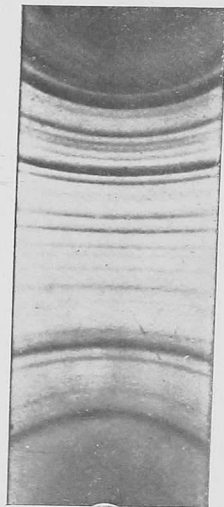


Fig. 6 --- 60% Li F + 40% Mg F₂ temperato

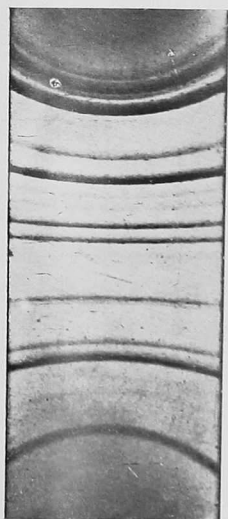


Fig. 1 --- Li F

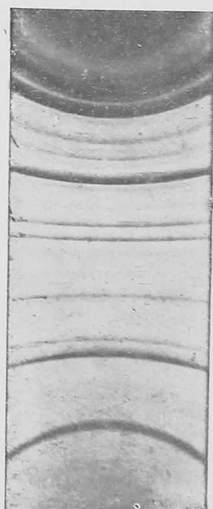


Fig. 2 --- 80% Li F + 20% Mg F₂ miscela meccanica.

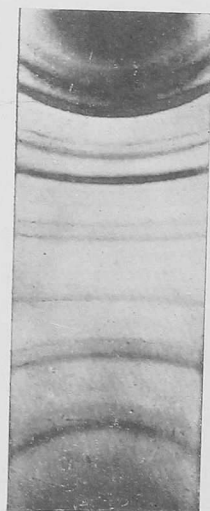


Fig. 3 --- 70% Li F + 30% Mg F₂ temperato