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

Gr. 0,2286 diedero gr. 0,6150 di CO_2 e gr. 0,2150 di H_2O; da cui:

trovato . . . . . C % = 73,3 ; H % = 10,4
calcolato per ossido di mesitile . C % = 73,5 ; H % = 10,2.

IODURO DI ALLUMINIO ETILE ED ACETOFENONE.

Gr. 10 di ioduro di alluminio etile (ottenuti da gr. 1 di alluminio e gr. 9 di ioduro di etile), sciolti in 100 cc. di etere anidro, sono messi a reagire nel solito pallone, munito di refrigerante e di imbuto a rubinetto, con gr. 15 di acetofenone sciolto in cc. 100 di etere.

La soluzione di acetofenone è stata introdotta a piccole porzioni. Ogni aggiunta è accompagnata da energico sviluppo gassoso (etano) mentre nel pallone va separandosi una massa solida. Le ultime porzioni di acetofenone non reagiscono più. La reazione è stata completata con un'ora di ebullizione. Si è trattato con acido cloridrico diluito, e, separato lo strato etereo, eliminato l'etere è rimasta una massa solida-rosso scura, che si è cristallizzata dall'etere di petrolio e dall'alcool. Fonde a 173°-174°. (p. f. del trifenilbenzolo, 174°).

Gr. 0,1923 di sostanza diedero gr. 0,6621 di CO_2 e gr. 0,1021 di H_2O da cui:

trovato . . . . . C% = 93,9 ; H% = 5,9
calcolato per trifenilbenzolo. . . C% = 94,1 ; H% = 5,8 .

Cristallografia. — *Pesi specifici e distanze interleptoniche nei cristalli.* Nota di UGO PANICHI, pres. dal Socio F. MILLOSEVICH [1].

Per mettere in correlazione i valori delle costanti cristallografiche con quelli delle distanze interparticellari di un reticolato cristallino, i varî autori sogliono riferirsi a volumi e pesi elementari della materia cristallizzata. Così alcuni suppongono un parallelepipedo unitario, i cui lati a', b', c' non sono altro se non i valori dei parametri fondamentali a, b, c del cristallo espressi in centimetri. Altri, riferendosi al *mol.* e considerandone il volume nei cristalli come un parallelepipedo, ne ricavano gli spigoli a'', b'', c'' proporzionali rispettivamente ai parametri a, b, c. Altri poi prendono in esame una « cella elementare » corrispondente ad un parallelepipedo i cui lati esprimano la distanza fra due particelle (leptoni) della stessa specie e consecutive, distanza che in un certo numero di casi è già stata desunta sperimentalmente mediante i diagrammi Laue. Questa distanza suole esprimersi o in cm. $\times 10^{-8}$, o in $\mu\mu$. Si hanno anche qui tre parametri elemen-

[1] Pervenuta all'Accademia il 23 ottobre 1924.

tari a''', b''', c'''. Quest'ultimo modo si presenta come preferibile dal punto di vista strutturale, perchè è la diretta applicazione del metodo röntgenografico; ma richiede la conoscenza delle distanze interleptoniche, e perciò occorre che tale conoscenza divenga la più estesa e la più rigorosa possibile. Molte misure sono state fatte in questi ultimi anni; basta ad esempio leggere quelle che si trovano elencate nelle recenti pubblicazioni del Mauguin [1] e dell'Ewald [2].

Ma poichè la intima struttura di un reticolato, pur essendo desunta da dati sperimentali, non si presenta a noi con l'evidenza delle cose tangibili, penso che possa intervenire utilmente ogni metodo che conduca a prevedere od a controllare i risultati röntgenografici. Tale forse è il seguente metodo, che scaturisce subito dai miei precedenti studî sui pesi specifici nei composti cristallizzati. Abbiamo visto infatti [3] che, conoscendo la densità D di un composto solido e quelle D_1, D_2, ... di ciascuno dei componenti quando essi sono liberi e solidi, si possono ricavare (equazioni I e II) le densità δ_1, δ_2, ... degli stessi componenti quando sono in combinazione, il che io ho fatto per un gran numero di composti [4]. Note δ_1, δ_2, ..., consideriamo ora 1 cc. del composto e chiamiamo con N il numero totale di atomi in esso contenuti, e con n_1, n_2, ... i numeri di atomi di ciascuno degli elementi combinati. Chiamando poi N_1, N_2, ... i numeri di atomi che ciascuno degli elementi contiene in 1 cc. allorchè esso non è combinato, ma libero e cristallizzato, sarà

$$\text{X)} \qquad \begin{cases} \dfrac{n_1}{N_1} = \dfrac{\delta_1}{D_2} = R_1 \; ; \; \dfrac{n_2}{N_2} = \dfrac{\delta_2}{D_2} = R_2 \; ; \ldots \\ N = N_1 R_1 + N_2 R_2 + \cdots \end{cases}$$

formule applicabili in determinati casi al calcolo delle distanze fra gli atomi di un reticolato. Vediamone qualche esempio.

Dai diagrammi Laue, ottenuti con la *blenda* (Laue, Bragg, Ewald, Gerlach), si ricava, come distanza fra due atomi omonimi consecutivi sulla stessa fila del reticolato cubico, il valore $a = 0{,}541\ \mu\mu$ [5]. Da questo dato si possono ricavare le distanze interparticellari tanto nel solfo rombico, quanto nello zinco. Infatti nella blenda abbiamo $\frac{N}{2} = n_1 = n_2$; e dal va-

(1) Ch, Mauguin, *La structure des cristaux déterminée au moyen des rayons X.* Paris, Blanchard, 1924.

(2) P. P. Ewald, *Kristalle und Röntgenstrahlen*, Berlin, Springer, 1923

(3) U. Panichi, *Considerazioni sul peso specifico dei minerali e dei composti chimici cristallizzati.* Questi Rendiconti, vol. XXXIII, 2° sem., pag. 182.

(4) U. Panichi, *Il peso specifico nei composti binarii solidi.* Vedi questo fascicolo, a pag. 572.

(5) Vedi anche P. Groth, *Elem. d. phis. u. ch. Kryst.*, München u. Berlin, 1921, pag. 76.

lore di a si ricava $\frac{N}{2}$, essendo

$$\frac{N}{2} = \sqrt[3]{\frac{10000000}{a_{\mu\mu}}}.$$

Ora dai pesi specifici $D = 4{,}06$, $D_1 = 7{,}10$, $D_2 = 2$, si ottiene per lo zinco $R_1 = 0{,}384$ e per lo zolfo $R_2 = 0{,}668$; ne segue che

$$N_1 = 16446633922508808931169$$
$$N_2 = 9454352434496081780792$$

e quindi la distanza media σ fra gli atomi del reticolato dello zinco sarà

$$\sigma_1 = 0{,}393\ \mu\mu$$

e quella del zolfo

$$\sigma_2 = 0{,}473\ \mu\mu$$

Quando la cella è cubica, la distanza media sarà eguale alla distanza vera, cioè $\sigma = a$. Altrimenti possiamo dal valore di σ ricavare tre valori σ', σ'', σ''' nelle direzioni degli assi, proporzionali ai valori dei parametri fondamentali a, b, c e tali che il parallelepipedo di spigoli σ', σ'', σ''' sia equivalente al cubo di spigolo σ.

Così nel caso del solfo rombico si trova

$$\sigma' = 0{,}3325\ \mu\mu$$
$$\sigma'' = 0{,}409\ \ \text{»}$$
$$\sigma''' = 0{,}778\ \ \text{»}$$

Questi valori (con vantaggio rispetto ai consueti parametri topici, cui essi sono rispettivamente proporzionali) esprimono in $\mu\mu$ le distanze interparticellari secondo x, y, z; in generale essi corrisponderanno ai risultati dei diagrammi Laue, o almeno, in reticolati complessi, avranno determinabili correlazioni con essi. Quanto allo zolfo, pare che non ne siano ancora state determinate le costanti röntgenografiche (vedi Ewald, l. cit., pag. 294).

Avendo trovato per lo zolfo $\sigma = 0{,}473\ \mu\mu$ e sapendo che per l'argento è stato determinato röntgenograficamente (Végard, Kahler) $a = 0{,}408\ \mu\mu$, possiamo ora trovare il valore di a nel reticolato cubico dell'*argentite*, il quale, che io sappia, non è stato ancora determinato.

Sarà infatti, per Ag_2S, $\frac{2}{3}N = n_1$, $\frac{1}{3}N = n_2$; se $D = 7{,}295$, $D_1 = 10{,}503$, $D_2 = 2$, avremo per l'argento $R_1 = 0{,}604$ e per lo zolfo $R_2 = 0{,}472$. Allora si trova

$$N_1 = 1472338833792088565828$$
$$\text{e} \quad N_2 = 9454352434496081780792,$$

da cui si ricava N e quindi $a = 0{,}421\ \mu\mu$.

È interessante confrontare questo valore con quello che viene assegnato (Bragg) alla *galena*, cioè $a_1 = 0{,}594\ \mu\mu$. Se infatti galena e argentite si

unissero isomorficamente in modo che un atomo di piombo venisse sostituito da due atomi di argento, senza che ciò implicasse dilatazione o contrazione del reticolato, si avrebbe che i numeri N_A e N_G di atomi rispettivamente di argentite e di galena, distribuiti in volumi eguali, starebbero fra loro come 3 a 2, e quindi anche

$$\frac{\sqrt[3]{N_A}}{\sqrt[3]{N_G}} = \frac{\sqrt[3]{3}}{\sqrt[3]{2}} = 1{,}144\,;$$

ma poichè le distanze a_1 e a stanno fra loro in ragione inversa delle radici cubiche di N_A ed N_G, in realtà abbiamo

$$\frac{\sqrt[3]{N_A}}{\sqrt[3]{N_G}} = \frac{0{,}594}{0{,}421} = 1{,}41$$

il che significa che la miscela delle due sostanze implica una variazione di volume di almeno una di esse. Mi pare che questo fatto apra la strada a considerazioni di qualche importanza, alle quali spero dedicare una prossima Nota.

Si vede frattanto come si possa via via allargare il numero dei valori calcolati, i quali evidentemente non sono valori teorici, ma sono ottenuti dai dati sia di esperienze röntgenografiche, sia di misure di densità.

Il metodo si può facilmente estendere ai composti ternarî, ecc.

Cristallografia. — *Il peso specifico nei composti binarii solidi.* Nota di Ugo Panichi, presentata dal Socio F. Millosevich [1].

Ho esaminato due gruppi di composti $M^\alpha X^\beta$, e cioè:

1°) Fluoruri, Cloruri, Bromuri, Joduri;

2°) Ossidi, Solfuri, Seleniuri, Tellururi.

Per ogni composto ho calcolato i valori di δ_1 δ_2 R_1 R_2 tg ω, partendo dal valore D; e quelli di δ'_1 δ'_2 R'_1 R'_2 tg ω, partendo dal valore Δ [2].

Ho così ottenuto otto prospetti e, corrispondentemente, otto tavole [3], delle quali per brevità qui riporto solo quella degli ioduri.

[1] Presentata nella seduta del 2 novembre 1924.

[2] Vedi U. Panichi, *Considerazioni sul peso specifico dei minerali* ecc., in questi Rendiconti, pag. 182. I valori di D sono per lo più presi dalla *Chimica cristallografica* del Groth, o dalle Tavole di Landolt-Börnstein, o dal Trattato del Moissàn. Alcuni sono stati determinati da me.

[3] Per far questo occorreva conoscere anche D_1 e D_2; ma, mentre D_1 è in generale determinato assai esattamente per M allo stato solido, non altrettanto avviene per D_2 nel caso dell'ossigeno, fluoro, cloro, bromo solidi. Per l'ossigeno esistono molti valori assegnati al suo volume atomico, ma assai diversi fra loro. Riflettendo però che un errore in tal valore resta costante per tutti gli ossidi, io ho assunto, in linea provvisoria ed in cifra tonda, il valore $D_2 = 1{,}45$, calcolato ammettendo come coefficiente di dilatazione $\alpha = 0{,}01706$ (Olzewski), valore assai vicino a quello di 1,426 trovato per l'ossigeno