

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

Fisica molecolare. — *Sull'angolo di raccordamento tra le faccie cristalline dell'allume di rocca e le soluzioni sature dello stesso sale* (1). Nota del dott. A. ROTA, presentata dal Socio BLASERNA.

1. Il problema di investigare e definire le circostanze, per le quali una determinata sostanza presenta nel cristallizzare un dato complesso di forme a preferenza di un altro, ossia quello che i cristallografi chiamano l'abito d'un cristallo, ha da lungo tempo richiamato l'attenzione sia dei naturalisti, sia di chi si occupa della così detta fisica molecolare. In natura i cristalli offrono abito diverso a seconda dei giacimenti in cui si trovano; in Laboratorio si ottengono da diversi solventi, o dallo stesso solvente in condizioni diverse, p. es. di temperatura e pressione, cristalli di una medesima sostanza, i quali presentano forme diversissime, per quanto riferibili sempre alla stessa forma fondamentale nel senso cristallografico; basti citare il noto esempio dei cristalli di cloruro di sodio e di allume, i quali possono ottenersi cristallizzati sia in cubi sia in ottaedri.

Curie e Sohnke (2) hanno con considerazioni teoriche speciali mostrato, quanto dovesse importare nel caso di cristalli, la conoscenza della *costante di capillarità* fra le faccie di una forma e la soluzione satura della sostanza ed il St. Berent (3) ha adottato come metodo sperimentale la determinazione dell'angolo di raccordamento per le diverse forme (cubo ed ottaedro nel salgemma) e le diverse soluzioni che ad esse danno luogo.

È chiaro che questa determinazione presenta di per sé un grande interesse, indipendentemente da qualsiasi considerazione teorica avente più o meno per base concetti di attrazioni molecolari, e in questo senso mi sono proposto di eseguire per l'allume ($K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$) l'analogia ricerca a quella del St. Berent per il salgemma e per la silvina.

Mi sono procurato anzitutto due soluzioni dalle quali l'allume cristallizzasse in ottaedri ed in cubi. La prima, che chiamerò soluzione ottaedrica, si ottiene sciogliendo l'allume puro nell'acqua distillata.

Per avere la seconda, che dirò cubica, ho adoperato una polvere rossastra proveniente dalle *allumiere* di Tolfa (Civitavecchia). Questa polvere è il prodotto della macinazione e successiva torrefazione fra 300° e 400° dell'*al-*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico di Roma.

(2) Sohnke Groths, Zeitschrift f. Kristallographie u. Mineralogie, vol. 13, pag. 214.; Curie Bulletin d. l. Société minéralogique de France, 1885, vol. 8, pag. 145.

(3) Groths, Zeitschr. f. Kryst. u. Miner., 1896, vol. 26, pag. 529.

lumite. Per estrarre l'allume ho trattato quella polvere con acqua, nella quale il sale s'è disciolto, e poi l'ho purificato con successive cristallizzazioni. I cristalli derivanti da tali soluzioni erano principalmente cubici.

Questa soluzione doveva per certo essere chimicamente diversa dalla ottaedrica, però di questo lato del problema non era mio compito l'occuparmi, bensì solo delle relazioni fisiche di capillarità fra le due soluzioni e le faccie ora del cubo ora dell'ottaedro.

2. Si trattava dunque di determinare l'angolo di raccordamento fra le due soluzioni sature cubica ed ottaedrica ed una faccia del cubo o dell'ottaedro, con che aveva quattro valori angolari differenti. Indicando con le lettere maiuscole O, C questi valori quando la faccia cimentata era l'ottaedro od il cubo, e con gli indici *o c*, secondo che il liquido a contatto era soluzione ottaedrica o cubica, i quattro valori angolari verrebbero indicati con

$$O_o O_c C_o C_c.$$

Poteva però nascere il dubbio, che la composizione dell'allume nei due casi non fosse eguale, ma che l'allume cubico ricavato dalla soluzione cubica, che contiene altre sostanze disciolte, contenesse alla sua volta delle impurità sia sotto forma di soluzione solida, sia anche semplicemente in forma di inclusioni.

Per avere quindi un paragone sicuro conveniva cimentare entrambi gli allumi, cioè sia le faccie ottaedriche e cubiche (artificiali) dell'allume ricavato dalla soluzione ottaedrica, sia le faccie cubiche ed ottaedriche (artificiali) di quello ricavato dalla soluzione cubica.

Indicando quindi cogli indici superiori *o, c* i due casi dell'allume ottenuto dalla soluzione ottaedrica e di quello ottenuto dalla soluzione cubica, si hanno gli otto valori angolari:

$$O_o^o O_c^o C_o^o C_c^o \\ O_o^c O_c^c C_o^c C_c^c.$$

3. Concentrate le soluzioni (rese pure per cristallizzazioni successive) fino a saturazione e lasciatele riposare, ottenni sul fondo dei recipienti dei piccoli cristalli, i quali sospesi poi nelle soluzioni stesse ingrandirono lentamente dando delle forme assai regolari.

Per facilitare l'evaporazione del solvente chiusi i cristallizzatori in una cappa, dove una fiamma suscitava una attivissima corrente d'aria.

Ottenuti così cubi ed ottaedri di conveniente grossezza, essi non presentavano le faccie esattamente piane, e per persuadersi di ciò bastava osservarvi qualche oggetto per riflessione; le immagini spezzate ed irregolari rivelavano le irregolarità della faccia. Ora invece era necessario avere faccie perfettamente lisce ed il più possibile piane. Oltre a ciò, per raddoppiare il numero delle esperienze e per meglio assodare il valore di esse, doveva

tagliare sul cubo delle faccie di ottaedro e sull'ottaedro delle faccie del cubo. Questa operazione la feci segnando sugli spigoli uscenti da un vertice i punti di intersezione col piano segante e poi raschiando con cura il cristallo, finchè il piano ottenuto passasse pei punti segnati. Aveva così faccie naturali e faccie artificiali poco levigate e poco regolari: per averle come convenivano alle esperienze, dovetti ricorrere ad un modo più delicato: le lisciai con cura contro un pezzo di cuoio, spalmato di finissima polvere di *allume* rispettivamente cubico ed ottaedrico; e poi, per portare la levigatezza a massimo grado, bagnai per qualche momento la faccia colla soluzione, strofinandola poscia contro un pezzo di tela finissima sovrapposto al cuoio.

Nessuna faccia era dunque tal quale l'avevo ottenuta naturalmente, ma tutte avevano subito l'identica operazione di pulitura.

4. Per misurare l'angolo di raccordamento usai del metodo suggerito dal Quincke (¹). Una goccia si trova sopra un piano, essa prenderà la sua forma di equilibrio e la base sarà un cerchio. Consideriamo una sezione meridiana del sistema. All'intersezione della curva meridiana colla retta sezione del piano facciamo cadere un raggio luminoso. Esso verrà riflesso dalla superficie piana e dall'ultimo elemento della curva: i due raggi riflessi formeranno un angolo doppio di quello sotto il quale la curva incontra la retta. Il fatto è perfettamente analogo a quanto avviene allorchè si misuri l'angolo di due faccie speculari aventi uno spigolo comune.

Per la misura dell'*angolo di raccordamento* basterà dunque portare il cristallo colla goccia nel centro di un goniometro verticale, e misurare con una mira le direzioni dei due raggi riflessi.

Per avere delle gocce abbastanza piccole il procedimento era semplicissimo. Versava un po' di soluzione in un piccolo imbuto fisso ad un sostegno, e avente per collo un tubo capillare, tirato all'upo alla fiamma. Non appena all'orifizio del tubo vedeva la goccia raggiungere la grandezza conveniente, la raccoglieva sulla faccia preparata del cristallo toccando con questa un punto della goccia.

5. Veniamo ora ai risultati sperimentali che sono raccolti nel seguente specchietto. I valori rappresentano le medie di numerosissime esperienze. Nella considerazione di questi valori bisogna tener conto delle difficoltà sperimentali in generale e della incertezza delle letture; da considerazioni sulla natura delle esperienze mi consta che le distanze dei valori estremi dalle medie sono anche minori di quelle che si potevano prevedere ($\pm 20'$). Potrei qui portare i risultati di una qualunque delle serie di esperienze, ma siccome tratterebbesi di una sterile sequela di numeri press' a poco eguali fra di loro, trovo inutile il farlo, anche perchè non è di essenziale importanza ogni sin-

(¹) Pogg., Annalen, CXXXIX, pag. 1, 1871.

gola lettura di una serie, ma bensì il criterio che ognuno può formarsi dai seguenti numeri:

$$\begin{aligned} O_o^\circ &= 10^\circ 18'; & O_c^\circ &= 15^\circ 10'; & C_o^\circ &= 15^\circ 23'; & C_c^\circ &= 10^\circ 25' \\ O_o^\circ &= 10^\circ 13'; & O_c^\circ &= 15.16; & C_o^\circ &= 15^\circ 49'; & C_c^\circ &= 10^\circ 19'. \end{aligned}$$

Dall'esame di questi valori risulta immediatamente che, nei limiti della precisione raggiungibile in questo genere di misure, i valori ottenuti con faccie ricavate dall'allume cristallizzato dalla soluzione cubica ed ottaedrica sono uguali e potremo quindi prendendo le medie trascurare l'indice superiore e scrivere il risultato finale:

$$\begin{aligned} O_o &= 10^\circ 16' & O_c &= 15^\circ 13' \\ C_o &= 15^\circ 36' & C_c &= 10^\circ 22' \end{aligned}$$

da cui si ricava subito, che l'angolo di raccordamento fra una soluzione e la faccia della forma, a cui la stessa soluzione dà luogo, è minore dell'angolo fra essa soluzione ed una faccia a cui non dà luogo. Ossia più brevemente. *Da una soluzione cristallizza quella forma le cui faccie presentano un angolo di raccordamento minore.*

Abbiamo così potuto ottenere una relazione fisica fra le forme cristalline ed i liquidi, in seno ai quali esse si generano.

C'è poi un altro risultato che mi sembra degno di molta attenzione, che cioè i valori fra soluzione e forma corrispondente O_o , C_c come pure quelli fra soluzione e forma non corrispondente O_c , C_o sono fra loro sensibilmente uguali.

6. Le conclusioni alle quali, siamo giunti, si ricavano da esperienze fatte sopra due sole forme, cioè la cubica e l'ottaedrica: per fare un passo avanti importerebbe conoscere il comportamento di altre forme. Scelsi la forma del rombododecaedro: tagliando ora delle faccie artificiali 110 da cristalli di allume sia cubico sia ottaedrico e cimentandole colle due soluzioni, ottenni quattro serie di valori sensibilmente concordanti varianti da $13^\circ 15'$ a $13^\circ 33'$ con una media di 13.24. Dunque l'angolo di raccordamento fra la faccia del rombododecaedro e le due soluzioni è lo stesso ed è intermedio fra i valori antecedentemente ottenuti.

7. Se i risultati ottenuti per le faccie del cubo e dell'ottaedro conducessero ad ammettere come criterio di più probabile frequenza di una forma il minore angolo di raccordamento fra la faccia della forma e la soluzione, si dovrebbe concludere che debba essere più frequente avere da una soluzione di allume nell'acqua cristalli della combinazione ottaedro e rombododecaedro, che non della combinazione ottaedro-cubo: questo però non è. E che non debba essere, si comprende riflettendo, che per legge di continuità i valori

dell'angolo di raccordamento di faccie vicinissime alle ottaedriche, e quindi di simboli complicati, si avvicinerrebbero a quelli relativi all'ottaedro; invece la presenza di faccie vicinali all'ottaedro è completamente esclusa. Si vede quindi, che se le presenti ricerche mostrano un probabile legame fra l'angolo di raccordamento per le faccie d'una data forma e la frequenza o sviluppo relativo di questa forma, questo legame è lontano dall'aver una natura semplice, entrando in gioco molti altri fattori, la cui natura sfugge presentemente al nostro apprezzamento.

8. Un'obiezione potrebbe sorgere circa la sicurezza dei valori assegnati all'angolo di raccordamento sulle diverse faccie, le quali non erano, per così dire, naturali ma avevano tutte subito un trattamento per la politura. Trattandosi di fenomeni superficiali quest'obiezione ha tanto maggior valore, poichè malgrado il trattamento fosse, per quanto è fisicamente possibile, eguale in tutti i casi, non è escluso che la politura presa dalle faccie ottaedriche fosse diversa da quella presa dalle faccie cubiche. Se ora esisteva uno strato di materia eterogenea ed era tale da alterare le azioni tra solido e liquido, esso non era sufficiente ad impedire l'azione dell'allume sottostante sulla soluzione sovrapposta. Infatti esperienze analoghe hanno una notevolissima concordanza, che non può essere casuale, dato il grandissimo numero di letture fatte. Le esperienze fatte invece sopra faccie diverse, presentano una differenza notevole e costante nei casi corrispondenti che non dà luogo al dubbio dell'intervento di errori grossolani d'osservazione. Di più concordano i valori di faccie ottaedriche e soluzioni ottaedriche, e di faccie cubiche e soluzioni cubiche.

Ciò che sopra ogni cosa interessa notare e che risulta chiarissimo, è che la differenza fra i numeri trovati porta una *differenza specifica nei fenomeni*.

P. B.
