

DELLA POLISIMMETRIA E DEL POLIMORFISMO DEI CRISTALLI;  
MEMORIA SECONDA DEL SOCIO ORDINARIO A. SCACCHI.

( Sunto fatto dall' Autore )

Dai fatti esposti nella precedente Memoria sulla *polisimetria dei cristalli* son venuto alla conclusione che col nome di dimorfismo si comprendevano due diversi fenomeni l'uno più semplice, l'altro più complicato. Nel primo di essi i cristalli di tipo diverso della medesima sostanza hanno essenzialmente i medesimi caratteri geometrici, e si differenziano soltanto perchè i cristalli di un tipo paragonati con quelli dell' altro tipo, non avendo in tutte le loro parti geometricamente simili i medesimi caratteri fisici, ne nasce tra gli uni e gli altri una differenza di simmetria. Nel fenomeno più complicato poi le forme dei cristalli di tipo diverso sono essenzialmente differenti per i loro caratteri geometrici. Quindi ho proposto di dare al fenomeno più semplice il nome di polisimetria e conservare pel fenomeno più complicato quello di dimorfismo o polimorfismo che meglio gli conviene. La distinzione tra i cristalli polisimmetrici ed i polimorfi si rende manifesta per l' analogia facile a riconoscere tra le facce dei cristalli di tipo diverso nelle specie polisimmetriche, la quale analogia non si rinviene tra i cristalli delle sostanze polimorfe. Ed il fatto che riferma la medesima distinzione sta nella maniera come si dispongono i cristalli di un tipo quando nascono pel metamorfismo dei cristalli di tipo diverso. Dappoichè per i cristalli polisimmetrici la loro posizione è determinata, talchè le facce a-

nalogue dei novelli cristallini e del cristallo primitivo riescono sempre tra loro parallele. Ed al contrario per i cristalli polimorfi, non essendovi analogia di facce, non ci ha alcuna determinata posizione tra i novelli cristallini ed il cristallo primitivo.

Nella medesima Memoria ho pure esposto molti esperimenti eseguiti con l'intendimento di conoscere la cagione sia della polisimetria che del polimorfismo, e da questi esperimenti si deduce, almeno per i casi esaminati, non essere il diverso grado di calore cagione di tali fenomeni, come volgarmente si è fin ora creduto; esservi invece cagioni diverse che danno origine alla polisimetria, ed alcune di queste medesime cagioni contribuire ancora a produrre il polimorfismo.

Da una parte questa condizione che il polimorfismo non riconosce cagioni affatto distinte da quelle che producono la polisimetria, e da un'altra parte la chimica composizione supposta identica nei cristalli polimorfi, mi han fatto supporre almeno la possibilità che tra le forme dei cristalli di tipo diverso delle sostanze polimorfe vi fosse un certo rapporto più complicato di quello che presentano i cristalli delle specie polisimetriche. Egli è poi chiaro che il rapporto da me cercato non poteva esser quello ammesso da Pasteur nei cristalli dimorfi e da me stesso reputato più illusorio che reale quando ho stabilito la differenza tra il polimorfismo e la polisimetria. Quindi ho continuato a studiare questo argomento per meglio approfondirlo, ed ho stimato estendere le mie ricerche a quelle sostanze che per analogia di composizione dovremmo attenderci di rinvenirle isomorfe, e che pure si presentano dimorfe. Intanto per le nuove indagini che sono l'argomento della presente Memoria ho acquistato opinione ben diversa da quella fin ora adottata sul dimorfismo; ed a dirla in breve ora son di avviso che le sostanze dimorfe nei cristalli di diverso sistema non abbiano la medesima composizione chimica, e che però non vi sia vero dimorfismo.

I solfati che hanno per base un ossido del gruppo della magnesia ho reputato offrirvi una serie di composti opportuna ad essere studiata sotto questo rapporto. Abbiamo di fatto tre specie, i solfati di magnesia, di zinco e di nichelio con

sette proporzionali di acqua le cui forme cristalline sono trimeriche ortogonali; e tre altre specie, i solfati di ferro, di manganese e di cobalto, ancor essi con sette proporzionali di acqua, ma con cristalli monoclini. Per questi solfati è d'uopo aver presente che si hanno in essi la riferita quantità di acqua, e quindi le riferite forme cristalline, quando le loro soluzioni sono neutre o poco acide, e quando la temperatura del liquore cristallizzante non oltrepassa di molto i trenta gradi. Dappoichè elevandosi il grado di calore, o soprabbondando nel liquore l'acido solforico, per ragioni assai facili ad intendere, si hanno cristallizzati i solfati delle medesime basi con minori proporzioni di acqua e che non sono più comparabili con i precedenti. Il solfato di manganese è pure notevole in paragone degli altri in quanto che per esso la temperie di nove o al più dieci gradi sopra zero basta per impedire la produzione dei cristalli con sette equivalenti di acqua; ed i cristalli monoclini già ottenuti al di sotto di dieci gradi, posti all'asciutto a temperature di poco superiori, abbandonano porzione di acqua e, senza dar segno di fatescenza, si trasformano in gruppi di minuti cristalli triclinali con cinque proporzionali di acqua. Di questi particolari del solfato di manganese si vedrà la importanza quando saremo ai solfati nella composizione dei quali si mescolano due ossidi che separatamente danno sali con forme cristalline tra loro diverse.

Anche più del solfato di manganese è importante la condizione del solfato di rame, dappoichè l'ossido di rame ha pure grande analogia con le basi dei solfati innanzi menzionati; e bastano a mostrarla l'isomorfismo tra il solfato di rame e quello di manganese, entrambi con cinque proporzionali di acqua, e l'isomorfismo dei solfati doppi che tutti i solfati degli ossidi precedenti, compreso il solfato di rame, formano col solfato di ammonio. Intanto il solfato di rame, purchè sia puro, non dà mai cristalli con sette proporzionali di acqua. E siccome le temperature più basse sono quelle che favoriscono la produzione delle specie con maggiori proporzioni di acqua, ho tentato, senza potervi riuscire, di ottenere il solfato di rame con sette equivalenti di acqua facendolo cristallizzare alla temperie di sei gradi sotto zero.

Confrontando le misure goniometriche dei cristalli prismatici dei solfati di magnesia, di zinco e di nichelio con quelle dei cristalli monoclini dei solfati di ferro, di manganese e di cobalto, è facile persuadersi non esservi alcuna analogia tra le facce dei due diversi sistemi di forme; e che però essi costituiscono un distinto esempio di dimorfismo. Assicurato questo fatto, esso stesso ci mostra che quanto alla cagione del dimorfismo nel presente caso contribuisce in modo quasi esclusivo la natura chimica di ciascun ossido che tien luogo di base. Per osservazioni precedenti, ed in particolare per le ricerche fatte da Rammelsberg, è pure dimostrato che nei cristalli di ciascun sistema vi possono prender parte gli ossidi che separatamente danno cristalli dell'altro sistema. La quantità relativa di ciascuno dei due ossidi è variabile, e dipende da due principali condizioni; dalla quantità relativa del solfato ortogonale e del solfato monoclini contenuti nella soluzione, e dal grado di solubilità dei medesimi solfati. In queste mescolanze poi il fatto più notevole, e che meno era da attendersi, ce lo presentano alcuni solfati monoclini nei quali talvolta prevale in proporzioni atomiche il solfato che isolatamente dà cristalli ortogonali.

D'altra parte sono ammirevoli le mescolanze del solfato di rame con uno dei solfati di magnesia, di zinco e di nichelio che da sé soli danno cristalli ortogonali. In ciascuno di questi casi si hanno cristalli monoclini isomorfi col solfato ferroso, nei quali si rinviene pure variabile, la proporzione tra il solfato di rame ed uno degli altri solfati, e la quantità atomica degli ultimi è d'ordinario molto maggiore di quella del solfato di rame. Intanto questi cristalli monoclini derivano dall'unione di due sali ciascuno dei quali isolatamente non dà mai cristalli monoclini. Condizione molto importante la quale ci rivela l'unione dei due solfati non essere una semplice mescolanza, siccome per le variabili loro proporzioni sembra doversi inferire; ma essere invece una chimica combinazione di due specie di sali. E favorisce maggiormente questa maniera d'intendere la loro composizione il fatto del solfato di rame puro che anche a temperature inferiori a zero non dà mai cristalli che abbiano più di cinque proporzionali di acqua, mentre il

solfato di rame che fa parte dei menzionati cristalli monoclini, facili ad ottenersi anche a temperature maggiori di 20° sopra zero, contiene come il solfato ferroso sette proporzionali di acqua .

Egli è poi chiaro che se i cristalli monoclini formati dal solfato di rame con uno dei solfati che danno forme cristalline ortogonali, vanno considerati come chimiche combinazioni di due specie di solfati, gli altri cristalli monoclini formati soltanto dai solfati di ferro, di manganese o di cobalto, per l'analogia di composizione dimostrata dall'isomorfismo, dovranno ancor essi riguardarsi come composti da due specie di solfati .

Queste deduzioni sarebbero abbastanza sicure, se non fosse il variare delle proporzioni tra le basi dei cristalli monoclini che nascono dall'unione del solfato di rame con i solfati di magnesia, di zinco o di nichelio; dappoichè la costante proporzione dei componenti è carattere distintivo delle chimiche combinazioni. Nondimeno credo facile dare una spiegazione del fenomeno secondo la quale la riferita variabilità di proporzioni non sarebbe che apparente, e nel medesimo tempo tutti i casi di dimorfismo sarebbero conseguenza del diverso tipo di chimica composizione.

La spiegazione che propongo è fondata sulla proprietà già riconosciuta in molti corpi, siano semplici siano composti, di poter subire diverse modificazioni che diconsi stati allotropici o isomerici. Questi stati diversi talvolta non offrono che lievi differenze, e sono facili a mutarsi gli uni negli altri, altre volte sono le differenze più profonde e più permanenti, siccome ne porge l'esempio il carbonio nelle sue modificazioni di diamante e di grafite. Le differenze poi tra gli stati allotropici del medesimo corpo possono compararsi a quelle che distinguono i corpi di natura diversa; se non che per questi la distinzione è stabile, non potendosi con i mezzi fin ora conosciuti effettuare la trasformazione di un corpo nell'altro, mentre possiamo trasformare l'una nell'altra modificazione, o ridurre alla stessa modificazione gli stati diversi del medesimo corpo.

Ciò posto non sarà opinione priva di fondamento il sup-

porre nel caso che stiamo esaminando gli ossidi di magnesio, di zinco, di nichelio, di ferro, di manganese, di cobalto e di rame capaci di prendere diversi stati isomerici nelle loro combinazioni con l'acido solforico; e basta supporre due soli di questi stati che diremo  $\alpha$  e  $\beta$ ; talchè chiamando in generale  $M$  qualsivoglia dei precedenti sette metalli, diremo i loro ossidi, secondo l'uno dei due stati che può prendere  $M\alpha O$ , ed  $M\beta O$ . Aggiungasi pure che non tutti i medesimi ossidi possono prendere con pari facilità l'uno e l'altro stato; ma, per quel che si deduce dal carattere cristallografico dei loro solfati, gli ossidi di magnesio, di zinco e di nichelio sono più disposti a diventare  $M\alpha O$  che  $M\beta O$ , gli ossidi di ferro, di manganese, e di cobalto diventano con eguale facilità  $M\alpha$  ed  $M\beta O$ , e l'ossido di rame non può prendere altro stato se non quello di  $M\beta O$ . In questi diversi stati isomerici è da considerare la loro facilità di prodursi e la eguale facilità di scomparire fuori le condizioni in cui si producono, non rimanendo alcun segno di differenza in ciascuno dei medesimi ossidi separati dall'acido solforico. Il quale rapporto tra la facilità di prodursi e la difficoltà di persistere i diversi stati isomerici, già confermato da altri esempi che non occorre ricordare, ci rende impossibile di mostrare con maggiore evidenza le modificazioni diverse degli ossidi metallici nei cristalli che abbiám preso ad esaminare.

Quindi, da parte la presenza di sette proporzionali di acqua, si perviene a concludere che i cristalli ortogonali siano formati da un solfato di  $M\alpha O$ , qualunque sia l'ossido o i diversi ossidi isomorfi che funzionano da base; ed i cristalli monoclini siano formati dalla combinazione in proporzione definita di un solfato di  $M\alpha O$  con un solfato di  $M\beta O$ .

In quest'ultimo caso non sappiamo se i due solfati siano combinati in proporzioni atomiche eguali, che sarebbe il più semplice modo di combinazione, o se in vece serbassero altre proporzioni; ma è da ritenere che i loro rapporti atomici siano costanti e sempre gli stessi. Potrebbe essere pure che si nei cristalli ortogonali che nei monoclini stia un solfato di  $M\alpha O$  combinato ad un solfato  $M\beta O$  con proporzioni diverse in ciascuna delle due specie di cristalli. E potremmo ancora sce-

gliere altre maniere di combinazioni che non avranno altro merito se non quello di essere possibili. Nello stato presente delle scienze naturali, non avendo alcun criterio sicuro per giungere a determinare in modo assoluto qual sia l'intima maniera di combinazione nei corpi composti, qualunque tipo di composizione chimica vogliasi assegnare ai cristalli ortogonali ed ai monoclini non sarà mai da ritenersi come definitivamente determinato. Intanto è d'uopo considerare che il nostro scopo è pienamente raggiunto sol che sia dimostrata la probabilità che la chimica composizione dei cristalli monoclini sia diversa da quella dei cristalli ortogonali.

Omettendo altre considerazioni in sostegno della riferita ipotesi, soggiungerò soltanto che essa basta a renderci ragione di tutti i fatti che sembrano più o meno fuori regola nei solfati con sette proporzionali di acqua. I cristalli monoclini nascendo dalla combinazione di un solfato di  $M\alpha O$  con un solfato di  $M\beta O$ , s'intende perchè il solfato di rame con i solfati di magnesia, di zinco e di nichelio producano cristalli monoclini, mentre ciascuno di essi è incapace da se solo a dare cristalli di questo sistema; e s'intende pure come la variabile proporzione delle diverse basi possa conciliarsi con la costante proporzione tra il solfato di  $M\alpha O$  ed il solfato di  $M\beta O$ , perchè gli ossidi di magnesio, di zinco e di nichelio, se in gran parte sono nello stato di  $M\alpha O$ , una loro porzione può trovarsi allo stato di  $M\beta O$ . Le medesime cose vanno applicate per i cristalli monoclini nei quali gli ossidi di magnesio, di zinco e di nichelio sono uniti all'ossido di ferro, di manganese o di cobalto. Il prodursi cristalli ortogonali che contengono oltre gli ossidi di magnesio, di zinco e di nichelio anche gli altri ossidi di ferro, di manganese o di cobalto, non ha nulla di straordinario, perchè gli ultimi tre ossidi possono stare nello stato di  $M\alpha O$ . Che il puro ossido di rame non si combini mai con l'acido solforico e con sette proporzionali di acqua, vuol dire che non si dà alcun solfato di  $M\beta O$  con sette proporzionali di acqua. Se i cristalli monoclini di puro solfato di manganese con sette proporzionali di acqua si trasformano in cristalli triclinali con cinque proporzionali di acqua per poco che la temperatura oltrepassi i dieci gradi, mentre i cristalli monocli-

ni formati dallo stesso solfato di manganese con uno dei solfati di magnesia, di zinco o di nichelio si conservano intatti a temperature maggiori di venti gradi, purchè sottratti all'azione dell'aria libera che li renderebbe fatescenti, non è un fatto da farne maraviglia, ed esso serve soltanto a mostrarci che l'ossido di manganese nello stato di  $M\alpha O$  è meno stabile degli ossidi di magnesio, di zinco e di nichelio nel medesimo stato.

Per non oltrepassare i giusti confini di questo sunto lascerò di esporre altri cospicui esempj di dimorfismo nei quali notevoli particolari concorrono a dimostrare che nei cristalli di sistema diverso sia pure diversa la chimica composizione, quanto allo stato allotropico dei loro elementi e quanto alla loro formola razionale.

Intanto dalle cose fin qui discorse apparisce che il fenomeno del dimorfismo quale da me si considera è tutt'altro di quel che insino ad ora è stato considerato. Secondo l'opinione generalmente adottata le sostanze dimorfe hanno identica composizione chimica, e la differenza delle loro forme cristalline si è creduto derivare da diversa disposizione delle loro molecole. La quale interpretazione è molto vaga e nulla aggiunge a chiarire il fenomeno, dappoichè la diversa disposizione di molecole ed il diverso sistema di cristallizzazione sono quasi la medesima cosa. Secondo la nuova opinione i fatti conosciuti col nome di dimorfismo non costituiscono più una legge di eccezione; essi rientrano nella legge generale che la differenza delle forme cristalline è effetto della diversa composizione chimica; talchè siamo portati a concludere non darsi vero polimorfismo, ed il diverso sistema di cristallizzazione essere tal fatto che basta da sè solo a svelarci una differenza nella chimica composizione. Se abbiamo casi di polimorfismo nei corpi semplici, siccome uno assai notevole ne presenta il carbonio nelle sue modificazioni di diamante e di grafite, fa d'uopo riflettere che il diamante e la grafite, oltre al distinguersi pel sistema di cristallizzazione, si differenziano pure per molti altri caratteri; che tra l'uno e l'altro intercedono maggiori differenze di quelle che d'ordinario distinguono un corpo semplice da un altro di diversa natura. Quindi la diversità del loro carat-

tere cristallografico è necessaria conseguenza del loro diverso stato allotropico, e rientra nella legge generale. E tanto è cercar ragione del diverso sistema di cristallizzazione tra il diamante e la grafite quanto è cercarla del diverso carattere cristallografico, a mo' d'esempio, tra l'antimonio e l'argento.

Nella prima Memoria sulla polisimmètria ho distinto la polisimmètria dal polimorfismo, facendo rilevare le loro importanti differenze; ed ora questi due fenomeni ci si presentano maggiormente l'uno dall'altro diverso, e quasi non più tra loro comparabili, sino a che più accurate indagini non venissero a mostrarci tra i cristalli della medesima forma e con diverso tipo di simmetria esservi le medesime differenze di chimica composizione ammesse nelle sostanze polimorfe. Nella Memoria originale si trovano pure esposte novelle considerazioni, dedotte principalmente dai particolari fatti degli acidi tartarici, che servono a svelarci tra la emiedria e la polisimmètria più intime relazioni di quelle già annunziate nella prima Memoria su questo argomento. D'altra parte poi, rimanendo sempre un fatto indipendente da qualunque teoria l'intima analogia dimostrata tra i cristalli di tipo diverso delle sostanze polisimmètriche, non ci ha più ragione d'indagare se vi sia alcun rapporto tra i cristalli di diverso sistema delle sostanze chiamate dimorfe.

