

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estatto dal vol. XXIV, serie 6^a, 2^o sem., fasc. II. — Roma, dicembre 1936—XV.

Chimica. — *Sul dimorfismo del fosforo bianco*⁽³⁾. Nota⁽⁴⁾ di G. NATTA e L. PASSERINI, presentata dal Socio N. PARRAVANO.

Sino a pochi anni or sono si conoscevano con certezza soltanto due modificazioni allotropiche del fosforo: quella bianca cubica e quella violetta, essendo stato dimostrato che il fosforo rosso non è omogeneo, ma costituito da una miscela di fosforo bianco e violetto.

È stata poi descritta da P. W. Bridgmann⁽⁵⁾ una modificazione nera grafitica del fosforo, che si può ottenere soltanto a pressioni molto alte (superiori alle 10000 atmosfere) ed a temperature di circa 200°.

Lo stesso autore ha anche osservato, nell'esame della curva di raffreddamento del fosforo sino a -90°, un arresto a -77°, che ha attribuito alla trasformazione dell'ordinario fosforo bianco cubico α in un'altra modificazione β a simmetria probabilmente esagonale. Sul fosforo β non si hanno nella letteratura altre notizie al di fuori di un recente lavoro di D. Vorländer e suoi collaboratori⁽⁶⁾ che attribuiscono al fosforo β una più bassa simmetria, forse monoclina o rombica ed una temperatura di trasformazione -68°.

Allo scopo di confermare il dimorfismo del fosforo bianco ed eventualmente determinarne la struttura cristallina coi raggi X, ne abbiamo intrapreso l'esame con il metodo delle polveri a bassa temperatura.

Pur essendo stato affermato che ricerche röntgenografiche del fosforo bianco sono impossibili, perchè questo sotto l'azione dei raggi X si trasforma nella modificazione rossa⁽⁷⁾, noi non abbiamo nelle nostre ricerche osservata praticamente nessuna notevole trasformazione del fosforo bianco nel

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(4) Presentata nella seduta del 15 novembre 1936.

(5) P. W. BRIDGMANN, « Journ. Am. Chem. Soc. », 36, 1344, (1914).

(6) D. VORLÄNDER, W. SELKE, S. KREISS, « Berichte », 58, B, 1802, (1925).

(7) H. JOUNG, « Centralblatt f. Min. u. Geol. », 107, (1926).

rosso, anche dopo esposizioni di parecchie ore alle radiazioni K di anticatodi di ferro o di cromo.

Ritenendo che l'assenza di bande di interferenza nei fotogrammi Debye non fosse dovuta a trasformazione del fosforo bianco in rosso, ma piuttosto alla elevata agitazione termica degli atomi analogamente a quanto avviene per i metalli alcalini, che, come il fosforo presentano una bassa temperatura di fusione, abbiamo esaminato il fosforo a temperature inferiori a quella ambiente.

Si usò in un primo tempo un dispositivo sperimentale, adatto per l'esame coi raggi X a temperature basse, che uno di noi aveva già sperimentato nello studio della struttura reticolare di alcune sostanze, che alla temperatura ordinaria risultano gassose ⁽¹⁾.

I risultati preliminari ottenuti furono comunicati in una lettera alla rivista « Nature » ⁽⁷⁾. Essi confermavano il dimorfismo del fosforo bianco e prevedevano per la modificazione α una cella cubica contenente 16 atomi. Data però la poca chiarezza dei fotogrammi della fase α che apparivano sempre estremamente deboli con linee poco nitide anche dopo esposizioni lunghissime, ci eravamo riservati delle ricerche ulteriori, per una conferma più rigorosa dei risultati.

Nella nostra comunicazione preliminare sulla rivista « Nature » si era comunicato che le linee del fotogramma a -35° si ordinano per una struttura cubica avente una cella elementare di $7,17 \text{ \AA}$ di lato. Il valore eccessivamente alto della densità 2,23 per una cella elementare contenente 16 atomi di fosforo e la impossibilità di accordare una qualsiasi struttura con le intensità osservate ci indussero ad esaminare più accuratamente la questione ed a tentare di ottenere dei fotogrammi migliori.

Si è anche voluto esaminare se le linee presenti nei fotogrammi non fossero dovute ad impurità estranee.

Usando delle radiazioni a relativamente grande lunghezza d'onda e quindi poco penetranti emesse da anticatodi costituiti da metalli a relativamente basso peso atomico, poteva verificarsi che impurezze superficiali, anche se presenti in piccola quantità, influissero in modo notevole sui fotogrammi di interferenza.

Inoltre si era constatato che alcune delle linee dei fotogrammi di fosforo corrispondevano alle distanze reticolari dei piani più importanti del reticolo del ghiaccio.

Malgrado le cure osservate nell'essiccamento della camera e della film fotografica, si poteva dubitare che tracce di umidità (forse fornite dalla gelatina stessa della film) si condensassero sulla superficie stessa del preparato n esame raffreddato a -35° .

(1) G. NATTA, « Rend. R. Accademia Lincei », vol. II, ser. 6^a, p. 679, (1930).

Maggiori attenzioni furono prese per ottenere un essiccamento il più possibile perfetto, tenuto conto che basterebbe una condensazione di pochi millesimi di milligrammo di brina sul preparato per fornire delle interferenze visibili dopo lunghe esposizioni.

Riferiamo qui dettagliatamente le ricerche eseguite, rispettivamente per il fosforo bianco α e β .

ESAME DEL FOSFORO BIANCO α .

Nelle ricerche eseguite in un primo tempo, mediante l'apparecchiatura già descritta (5), si operò raffreddando il fosforo a temperatura di circa -35° , facendo evaporare dell'amoniaca liquida nell'interno del capillare di vetro, posto nell'asse dello spettrografo, sul quale veniva deposto un esile straterello di fosforo. Furono eseguiti diversi fotogrammi preparando tale straterello con due processi diversi:

I) Condensazione di vapori di fosforo sul capillare raffreddato, posto in atmosfera di azoto sopra la superficie del fosforo fuso.

II) Solidificazione di uno strato sottile per rapida immersione del capillare freddo nel fosforo fuso.

Per evitare che dell'umidità si condensasse sulla superficie del fosforo raffreddato, l'operazione veniva effettuata in atmosfera di azoto secco senza che il capillare venisse mai a contatto con l'aria ed anche lo spettrografo veniva essiccato prima con massima cura. Le film fotografiche e la carta nera che le avvolge vennero tenute uno o più giorni in essicatore su anidride fosforica. In alcuni casi, anche durante il fotogramma, era mantenuta nella camera dell'anidride fosforica, in altri casi, un tubetto raffreddato alla temperatura dell'aria liquida per condensare, per il principio della parete fredda, tutta l'umidità dell'ambiente.

Malgrado queste precauzioni prese, si continuavano ad osservare nei fotogrammi, pur sempre debolissimi, alcune linee pure debolissime in posizioni corrispondenti a quelle più forti dei fotogrammi del ghiaccio ottenuto con lo stesso dispositivo, e restava ancora il dubbio che ciò non fosse dovuto ad una pura coincidenza.

Si volle adottare allora un diverso dispositivo sperimentale.

Il fosforo venne ottenuto in fili di un millimetro di diametro, trafilando con una pressa, con una pressione di 2000 kg. per cmq., il fosforo bianco secco attraverso il foro calibrato di uno stampo appositamente costruito. Durante la preparazione di trafilatura l'apparecchio era raffreddato con neve carbonica solida, e pure in atmosfera di CO_2 si manteneva la bacchetta di fosforo sino alla sua introduzione in un adatto spettrografo. Questo era costruito in modo tale che il blocco da cui assialmente si trafilava il fosforo poteva, mediante un raccordo conico, essere posto nell'asse dello spettrografo stesso. Era assicurata così automaticamente la centratura del preparato.

Tutto lo spettografo era raffreddato con neve carbonica solida sino ad una temperatura di circa -55° e mantenuto in una cella termostatica appositamente costruita. La film fotografica era già stata preessicata.

Con tale dispositivo si poteva operare a temperatura più bassa che nelle prove precedenti, ma ancora superiore a quella di trasformazione del fosforo α in β .

La condensazione di umidità sul preparato veniva evitata, oltre che dal fatto che si operava in atmosfera di CO_2 secca anche perchè le pareti della camera erano a temperatura più bassa dello stesso preparato.

Data la bassa temperatura a cui con questo dispositivo era mantenuta la film fotografica, occorreano per ogni fotogramma esposizioni lunghissime, ad es., di otto ore od anche superiori.

I risultati del calcolo dei fotogrammi sono contenuti nella unita tabella, in cui sono indicate le distanze reticolari corrispondenti alle linee tutte debolissime, malgrado le lunghissime esposizioni, presenti nei fotogrammi eseguiti con anticatodo rispettivamente di cromo, di ferro, di rame.

TABELLA I.

Distanze reticolari in Å calcolate dalle linee, tutte debolissime, presenti nei fotogrammi del fosforo bianco α a -55°

Anticatodo di cromo	Anticatodo di Ferro	Anticatodo di Rame
4.30	4.30	4.33
3.85	3.81	—
3.57	3.52	—
—	2.43	2.84
2.22	—	2.25
2.14	—	—
—	1.98	1.90
1.76	1.84	—
1.67	1.70	1.67
1.52	1.53	1.51
—	1.46	—
1.36	1.35	1.34
1.32	—	—
1.26	—	—
1.24	1.20	1.20

Il fatto che alcune linee corrispondono a distanze reticolari eguali o vicine a quelle delle più forti interferenze del ghiaccio, può essere casuale, tenuto conto delle precauzioni prese per evitare la presenza di tracce di umidità. Indubbiamente però i fotogrammi ottenuti nel 1930 (vedi la lettera al « Nature » già citata) erano stati eseguiti senza precauzioni così rigorose. Questo giustifica le deduzioni allora fatte in base a tali primi fotogrammi sulla struttura del fosforo bianco α , che ora non possiamo confermare.

Sebbene molte linee dei fotogrammi si ordinino per una cella cubica di circa 7.50 \AA di lato, le prime linee si spostano più di quanto l'errore dovuto al diametro del preparato possa consentirlo. Per una cella contenente 16 atomi si calcolerebbe una densità di 1.94, valore attendibile.

L'unica conclusione certa è che il fosforo, se le debolissime linee dei fotogrammi sono da attribuirsi ad esso, presenta una cella elementare molto grande ed una struttura reticolare molto complessa.

Da questo punto di vista il fosforo si comporta da vero metalloide, come lo zolfo, e, possedendo una molecola poliatomiche, forse tetratomiche, non è capace di cristallizzare secondo strutture reticolari semplici, come fanno invece i metalli propriamente detti o come i metalloidi a molecole biatomiche.

Il fatto che röntgenograficamente il fosforo α appare quasi amorfo, può essere dovuto anche alla notevole agitazione termica degli atomi od alla inomogeneità delle molecole, forse non tutte dello stesso peso molecolare, e non certo al fatto che si trasforma in fosforo rosso per opera dei raggi X, come sostenne Joung. Basta un ulteriore raffreddamento da -55° (temperatura alla quale il fosforo appare ai raggi X ancora quasi amorfo) a -80° perchè subito cristallizzi in modo perfetto e dia nitidissime e numerose interferenze röntgenografiche. Ciò non avverrebbe se il fosforo α si fosse trasformato in fosforo rosso per opera dei raggi X.

I tentativi da noi fatti per ottenere fotogrammi di cristalli rotanti su cristalli unici ottenuti per evaporazione di soluzioni di fosforo, non diedero risultati soddisfacenti per la difficoltà di ottenere dei cristalli unici sufficientemente sviluppati, per la loro deformabilità e per la difficoltà della loro manipolazione.

ESAME DEL FOSFORO BIANCO β .

I preparati di fosforo bianco, che, come abbiamo visto, non forniscono che interferenze debolissime e poco nette a temperature superiori a -60° , danno invece bellissimi spettri di interferenza qualora vengano raffreddati alla temperatura dell'aria liquida. Questo fatto è dovuto alla trasformazione segnalata da Briedgmann, del fosforo α in fosforo β .

I fotogrammi ottenuti con anticatodi di rame o ferro sono talmente ricchi di linee che abbiamo dovuto ricorrere alla maggiore lunghezza d'onda

TABELLA II.

Fosforo bianco β (diametro del preparato 2 mm.). *Fotogramma ottenuto con anticatodo di Cromo a —170°* calcolato come esagonale per un rapporto assiale $c/a = 1.60$.

hkl	d distanza reticolare non corretta	a	Int. oss.
110	4,030	8,06	md
111	3,868	8,10	f
103	3,676	8,11	m
112	3,462	8,16	mf
004	3,274	8,18	d
202	3,123	8,195	dd
120	2,704	8,26	d
114	2,593	8,30	d
105	2,503	8,34	d
302	2,283	8,40	d
006	2,233	8,37	mf
220	2,095	8,38	md
130	2,027	8,425	md
116	1,976	8,40	d
223	1,913	8,45	mf
313	1,845	8,43	md
117	1,746	8,40	mf
314	1,728	8,40	f
230	1,677	8,445	dd
306	1,647	8,41	d
232	1,630	8,46	d
217	1,579	8,435	dd
405	1,517	8,47	d
307			
234	1,498	8,43	d
128	1,442	8,46	md
406	1,427	8,49	mf
240	1,392	8,51	dd
504		8,515	dd
333	1,352	8,51	
243	1,332	8,52	d
138	1,307	8,51	dd
237	1,283	8,56	dd
335	1,259	8,53	d
245		8,54	
514	1,242	8,57	d
229		8,57	
601	1,228	8,555	m
340	1,217	8,55	d
603	1,192	8,56	dd

del cromo per smistare le linee di interferenza sovrappoventesi. Malgrado ciò si poterono leggere dal fotogramma ottenuto con anticatodo di cromo ben 36 linee, di cui alcune corrispondenti a distanze reticolari relativamente alte.

Mancando dati cristallografici sicuri, risulta troppo incerto ogni tentativo di determinare la struttura in base ai soli fotogrammi delle polveri. Abbiamo peraltro osservato che le distanze reticolari osservate si accordano discretamente (a parte la forte divergenza delle prime linee, dovuta al forte diametro del preparato) per una struttura esagonale o romboedrica, con un rapporto assiale 1,60 ed un lato di base della cella elementare ortorombica di 8,55 Å. Supponendo che la cella elementare contenga 36 molecole, si calcolerebbe un valore della densità di 2,12, che potrebbe risultare attendibile.

Date però alcune piccole divergenze tra i valori calcolati delle distanze reticolari e quelli teorici per tale struttura, non è possibile confermarla in modo sicuro. Potrebbe anche trattarsi di una struttura a più bassa simmetria, ad es. pseudoesagonale, per lo studio della quale il metodo Debye non consente una sufficiente sicurezza. Non si conoscono d'altronde metodi che permettano di ottenere cristalli unici sufficientemente sviluppati del fosforo bianco β , che consentano l'esame col metodo di Laue o del cristallo rotante.

Risulta comunque che la cella elementare del fosforo β è di dimensioni notevoli e contiene un notevole numero (probabilmente $\cong 32$) di atomi di fosforo.

Anche questo può essere considerato come un indizio della complessità della molecola del fosforo allo stato solido.

CONCLUSIONI.

Nuove accurate ricerche röntgenografiche con il metodo delle polveri a temperatura -35° , -55° e -170° confermano il dimorfismo del fosforo bianco, ma non permettono di confermare le dimensioni reticolari, precedentemente proposte, per il fosforo bianco α .

Si attribuisce la scarsa chiarezza dei fotogrammi del fosforo bianco α contenenti solo delle linee estremamente deboli, che non permettono alcuna conclusione sicura sulle dimensioni del reticolo, alla forte agitazione termica delle molecole e non, come ha supposto Joung, alla trasformazione del fosforo bianco in rosso per azione fotochimica dei raggi X.

La trafilatura a bassa temperatura sotto pressioni di 2000 atm. non ha permesso di ottenere diagrammi fibrosi del fosforo bianco α .

Il fosforo bianco β a differenza di quello α , possiede una struttura cristallina ben marcata, dimostrata dai bellissimi fotogrammi delle polveri, ricchissimi di linee.

La bassa simmetria, forse pseudoesagonale, del fosforo β e le grandi dimensioni della cella elementare (le numerose linee dei fotogrammi ordi-

nandosi imperfettamente per una simmetria esagonale o trigonale e per una cella ortorombica di 8,55 Å di lato e rapporto assiale 1,60) non consentono una determinazione esatta della struttura reticolare con il metodo delle polveri; ma sono un indizio verosimile della complessità e forse della bassa simmetria della molecola del fosforo β .