

B. L. VANZETTI

Su alcuni carboni da " idrati di carbonio „

(RICERCHE RÖNTGENOGRAFICHE).

Le mie ricerche su questo argomento hanno una lontana origine, che s'inizia con lo studio del " Mellogeno „ di Bartoli e Papasogli, prodotto della disgregazione di anodi di carbone compatto in acido solforico. Ho potuto così portare qualche contributo non privo di interesse alla conoscenza di un nuovo tipo di *colloide*, che per certe sue proprietà ho creduto di poter assimilare alle sostanze umiche naturali (1).

Primi risultati furono: 1) constatazione della natura dispersa del " mellogeno „; 2) conferma delle proprietà acide della parte più solubile (ultrafiltrata), che oggi si interpreterebbe ammettendo la saldatura di gruppi carbosilici agli atomi periferici del carbonio dei nuclei (formazione finale di acido mellitico); 3) constatazione di processi di adsorbimento, che permettono di chiarire la natura chimico-fisica del processo.

Tutto ciò mi ha portato a studiare altri carboni e soprattutto quegli ottenibili dai cosiddetti " Idrati di carbonio „ organici, mediante un processo di disidratazione lenta e a freddo, con acido solforico concentrato (2).

E' di questi che ci occuperemo brevemente, in quanto potranno recare qualche contributo alla conoscenza della formazione di carboni naturali.

(1) VANZETTI: *Sul prodotto di disgregazione degli anodi di carbone in liquidi acidi*. Atti R. Ist. Ven. Sc. Lett. ed Arti, v. 72, II. 445; 1057; 1065; *73, II. 767 (1912-13-14).

— *Ueber das Produkt der elektrolit. Zerstückung der Kohlenanode und die Existenz von kolloidem Kohlenstoff*. Koll. Zeit. 13, 6 (1913).

(2) VANZETTI: *Carbone colloidale da « Idrati di carbonio » ed acido solforico*. Rend. Sem. Fac. Sc. Cagliari, v. I. 49 (1931); II. 41 (1932).

Tra gli " Idrati di carbonio „ studiati in questo senso sono alcuni *zuccheri* (Glucosio, Saccarosio, Fruttosio, Arabinosio, Silosio) e la Cellulosa del cotone. I risultati furono pressochè eguali per tutti e cioè:

1) da un primo imbrunimento del liquido solforico si passa ad un annerimento progressivo, mentre si può assistere nell'ultramicroscopio alla *nascita del granulo colloidale* nerastro, particella di dimensioni variabili nel tempo, per formazione di aggregati, fino alla flocculazione totale.

2) I liquidi acidi assumono col tempo una vistosissima *fluorescenza* azzurra, caratteristica, di cui abbiamo studiato lo spettro di eccitazione in radiazioni ultraviolette (1).

3) Il coagulo nero, lavato a fondo ed essiccato all'aria, fu sottoposto ad analisi accurata (scomposizione nel vuoto a temperature da 300° a 700°), da cui si ricavò una composizione corrispondente a C% 64, H% 2, O% 34 ca.

4) Eliminato per quanto possibile l'acido solforico, il colloide (sospesoide) si comporta da *elettronegativo* (elettroforesi: migra all'anodo).

5) All'*ultrafiltrazione* si mostra costituito da granuli di varia dimensione.

6) Le soluzioni solforiche lasciate a sè per settimane e mesi, finiscono per consolidarsi in una *gelatina* nera lucida, dotata di una certa elasticità, che si può lavare a fondo. Si tratta di un colloide a coagulazione *irreversibile*, analogo a quello della silice. Ne fu studiato il comportamento verso l'acqua secondo van Bemmelen (2).

7) Nella gelatina umida, si può sostituire l'acqua con alcool, poi con toluolo e in fine con paraffina, dalla quale

(1) VANZETTI: *Sul « nero da zuccheri » e la fluorescenza in liquidi acidi*. Rend. Sem. Fac. Sc. Cagliari, v. III. 47 (1933).

(2) VANZETTI: *La struttura granulare del nero da zuccheri*. Ib. IV, 142 (1934).

si possono ricavare sezioni sottili, analogamente a quelle di tessuti organici, e studiarne così al microscopio l'aspetto discontinuo *granulare*. (1).

8) Con l'essiccazione all'aria diventa dura, tenace e difficilmente polverizzabile. Si rompe a frattura concoide.

9) Fatta deflagrare nel vuoto e raccolti i gas che si sviluppano, si trovano solo vapor d'acqua, CO e CO₂. Il riscaldamento si fece per tappe, innalzando poco a poco la temperatura fino a ca. 1000° verso il vuoto. Mai si notarono prodotti di distillazione di natura organica. Si tratta dunque di un vero *carbone* e non di sostanza organica (2).

Sottoposto all'azione dei raggi X in una camera Siemens di ultimo modello, con anticatodo di rame, diede fotogrammi che ne dimostrano lo stato amorfo. Una tendenza alla cristallinità si ottiene solo in seguito a riscaldamento sopra i 400°, fin oltre i 1000°. Compaiono allora alcune delle linee d'interferenza attribuibili a cristalli di grafite, le cui dimensioni si poterono calcolare come appresso.

(1) VANZETTI: *Sul « nero da zuccheri » colloide irreversibile*. Rend. Sem. Fac. Sc. Cagliari, v. III. 141 (1934).

V. pure: — *Nuove ricerche sul nero da zuccheri*, Rend. R. Ist. Lomb. 75, 6°, S. III, 97 (1941).

(2) Proprietà analoghe a questi carboni furono riscontrate in un cosiddetto « Idrato di carbonio » dalla ghisa (Schützenberger), riportato nel massimo codice di chimica inorganica, il Gmelin, come un vero e proprio composto e da me dimostrato come un prodotto analogo al mellogeno ed al nero da zuccheri, ma di composizione variabile. Assurda quindi la pretesa di assegnargli una formola anche grezza, come ad es. quella attribuita ad un suo preparato iodurato C₆₀H₂₉JO₁₅, il quale è verosimilmente un prodotto di adsorbimento.

(Vanzetti. - A. R. Ist. Ven. 79, II. 471 [1919-20]).

Ricerche röntgenografiche (in collaborazione con R. CURTI).

La misura delle dimensioni di cristalliti più piccoli di 10^{-6} cm., tali cioè da dare origine a bande diffuse, anzichè a linee ben nette, si ottiene mediante la nota formola di Laue per il caso generale di un cristallito a tre dimensioni a forma parallelepipedo.

Per misurare i nostri cristalliti di grafite, la formola di Brill e Laue, adattata al sistema esagonale (indici esagonali), diventa:

$$\beta = \frac{C \lambda}{Nd \cdot \cos \theta}$$

dove:

$$Nd = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{h_i}{a_i}\right)^2}{\sum \left(\frac{h_i}{m_i a_i^2}\right)^2}}$$

In questa espressione β è l'allargamento della linea osservato, λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata, θ l'angolo in radianti a cui cade il massimo ed h, k, l, m sono gli indici della riflessione.

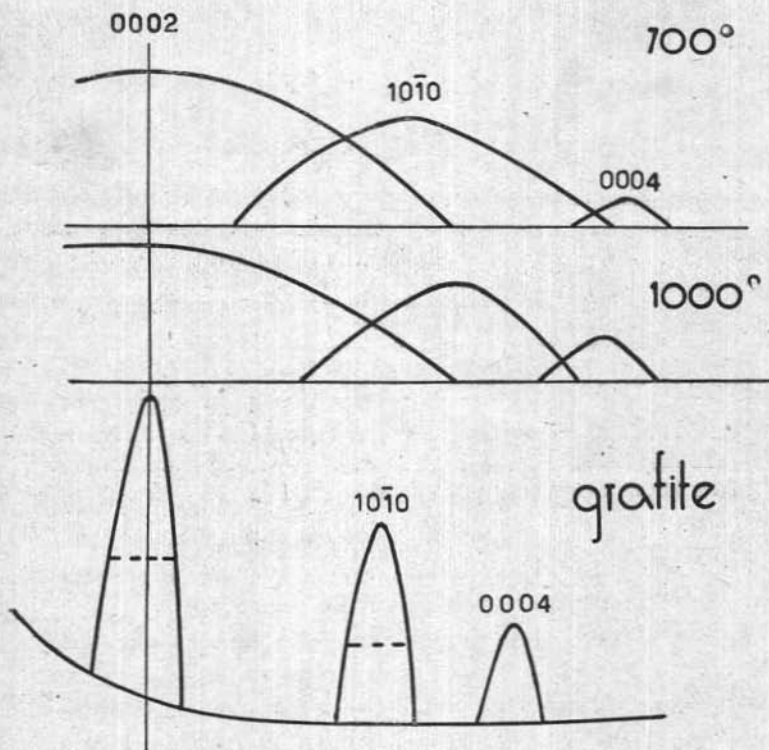
Quando le interferenze hanno indici $h00, 0k0, 00l$, $Nd = m_i a_i$, cioè alla dimensione del cristallito nella direzione a_i . La costante C , che era stata data da Laue = 0,5 rad. fu in seguito da Scherrer ricalcolata in 0,94 rad. Nel calcolo dei nostri fotogrammi si prese $C = 1$ rad, pari a $57,4^\circ$; tale valore, teoricamente il più corretto, ha permesso di ottenere risultati concordanti, senza dover ricorrere alla correzione di Scherrer, non giustificata teoricamente.

β , allargamento della linea, viene considerato = $B - b$, dove B è la larghezza della banda osservata, b la larghezza della stessa linea diffratta dalla medesima sostanza in granuli infinitamente grandi: nel nostro caso la grafite naturale.

La definizione di β da noi usata (che è poi quella proposta da Scherrer) tende a favorire i diametri grandi dei cristalliti, ma l'errore è praticamente trascurabile per i

diametri piccoli, quali sono quelli dei nostri carboni, per i quali β/B è sensibilmente vicino all'unità.

I fotogrammi furono presi con una comune camera Siemens, anticatodo Cu; si rinunciò ai vantaggi di una radiazione più lunga, per non privarci del prezioso filtro rappresentato dal nichel metallico: in queste ricerche è sempre estremamente dannoso l'annerimento di fondo; l'esposizione, l'intensità, il diametro del preparato furono rigorosamente costanti. Le microfotometrie prese con un microfotometro Kipp, sono le seguenti:



Facciamo notare che un cm. sul film corrisponde a 6,72 cm. sulla fotometria.

Si vedono nettamente le tre curve corrispondenti alle interferenze 0002, 10 $\bar{1}$ 0, 0004. Non compare la linea 10 $\bar{1}$ 1 normalmente adiacente alla 10 $\bar{1}$ 0, naturalmente nel caso della grafite. La 10 $\bar{1}$ 0 può quindi essere considerata una linea a reticolo incrociato, come del resto avviene per tutti i carboni a piccole dimensioni cristalline.

Il calcolo delle dimensioni dei cristalliti venne fatto sulle linee 0002 e 10 $\bar{1}$ 0 che bastano a darci le dimensioni nelle direzioni *a* e *c*, considerando il cristallito come un cilindretto (nel nostro caso molto appiattito) di altezza *c* e diametro medio *a* (non lato della cella). E' ovvio che il piano esagonale della cella di grafite è parallelo al piano di base del nostro cilindretto.

Nella seguente tabella abbiamo riassunto i valori determinati:

Dimensioni cristalliti e parametri dei carboni da zuccheri (Glucosio).

Temp.	0002	10 $\bar{1}$ 0	<i>a</i> ₀ Å	<i>c</i> ₀ Å	dist. C-O Å	dist. piani interstr. Å	Asse <i>a</i> mm.		Asse <i>c</i> mm		dimensioni cristalliti			
							spess. B	β	spess. B	β	<i>m</i> _a	<i>m</i> _c	$\frac{a}{\text{Å}}$	$\frac{c}{\text{Å}}$
700°	13°00'	21°23'	2,44	6,91	1,40	3,45 ₀	8,93	6,85	15,15	12,62	8,34	1,3	21,6	9,0
1000°	13°10'	21°35'	2,42	6,94	1,39 ₇	3,47 ₀	4,91	2,83	14,58	12,05	20,4	1,37	49,4	9,5
grafite	12°52'	21°32'	2,45 ₅	6,80 ₀	1,41 ₇	3,40 ₀	2,08	—	2,53	—	—	—	—	—

Pavia, Istituto di Chimica Generale della R. Università.