

ATTI DEL XX CONGRESSO

STRESA 1963

XX CONGRESSO
DELLA SOCIETÀ MINERALOGICA ITALIANA

Stresa, 1-4 ottobre 1963

Seduta inaugurale.

Nei giorni dal 1° al 4 ottobre si è tenuto a Stresa il XX Congresso della Società Mineralogica Italiana.

La cerimonia inaugurale ha avuto luogo nell'Aula del Palazzo dei Congressi.

A nome del Consiglio di Presidenza e dei Soci tutti, il professor Massimo Fenoglio, Presidente della nostra Società, porge all'ingegner Gaudenzio Cattaneo, Sindaco della ridente città di Stresa, i più sentiti ringraziamenti per l'ospitalità e per aver voluto onorare con la Sua presenza la cerimonia inaugurale del Convegno; ringrazia altresì vivamente il professor Angelo Bianchi, rappresentante il professor Giovanni Polvani, Presidente del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Impossibilitati ad intervenire hanno mandato la loro adesione: l'onorevole professore Luigi Gui, Ministro della Pubblica Istruzione, il dottor Vittorio Marchese, Direttore Generale per l'Istruzione Universitaria, l'avvocato Antonio Padellaro, Direttore Generale delle Miniere del Ministero dell'Industria e del Commercio.

Infine il Presidente esprime i sentimenti della più viva gratitudine agli Enti pubblici e privati che hanno contribuito al finanziamento per la organizzazione del Congresso: il Ministero della Pubblica Istruzione, la Direzione Generale delle Miniere del Ministero della Industria e del Commercio, la Camera di Commercio di Torino, l'Italcementi, la Montecatini, l'Istituto Bancario San Paolo di Torino, la Cassa di Risparmio di Torino.

Dopo un cordiale messaggio del Sindaco di Stresa, il prof. Fenoglio ha tenuto il discorso inaugurale.

Signore, Signori e cari Consoci,

nel porgervi il mio affettuoso saluto sento il dovere di ringraziarvi vivamente per essere intervenuti numerosi al XX Congresso del nostro Sodalizio.

La scelta della sede del Convegno annuale della nostra Società, fatta dal Consiglio di Presidenza, non è stata casuale, ma motivata da ragioni di carattere scientifico, poichè la regione ossolana presenta un notevole interesse sia per le scienze geologiche, che per le scienze mineralogiche. D'altra parte l'Ossola ha dato alla Mineralogia insigni figli; basterebbe ricordare Giorgio Spezia e Gabriele Lincio. Ambedue laureati in ingegneria, rinunziarono all'esercizio della professione di ingegnere per dedicarsi intieramente alla ricerca scientifica, in cui emersero.

Di Giorgio Spezia, nativo di Piedimulera, fu celebrato il cinquantenario della morte in occasione dell'ultimo Congresso della nostra Società, tenuto a Genova nel settembre 1962.

La fama dello Spezia nel campo della Mineralogia sperimentale varcò ben presto i confini dell'Italia, e non pochi studiosi stranieri si misero in contatto con il geniale sperimentatore e sotto la Sua guida furono indirizzati in codesta nuova branca della Mineralogia, coltivata in seguito anche da Fisici e da Chimici.

I meravigliosi risultati ottenuti dallo Spezia nelle sue ricerche ben presto furono accolti dal mondo scientifico internazionale e non tardarono a trovare vaste ed importanti applicazioni, che durano tuttora.

Gabriele Lincio, di Varzo, valente cristallografo, svolse una parte notevole della sua attività scientifica all'estero, poichè non ebbe fortuna nel nostro Paese, mentre invece parecchi Mineralogisti stranieri di grido gli dimostrarono grande stima.

Signore, Signori e cari Consoci,

Mi sia permesso, secondo la consuetudine, di illustrare un argomento di carattere generale, riguardante la Cristallografia delle sostanze organiche e relativo isomorfismo.

Le ricerche cristallografiche su le sostanze organiche procedettero di pari passo con il progredire della chimica organica. Del resto era naturale che le sostanze organiche cristalline richiamassero l'attenzione dei Cristallografi al pari delle sostanze cristalline inorganiche naturali (minerali) e artificiali. Infatti la storia della Mineralogia sta a dimostrare che nelle opere dei grandi Mineralogisti hanno trovato posto adeguato gli studi cristallografici delle sostanze organiche, come vedremo in seguito. Attualmente poi le ricerche cristallografico-strutturali delle sostanze organiche hanno raggiunto uno sviluppo tale che parrebbe quasi inutile indugiare a discutere sulla loro importanza nel campo della moderna Cristallografia. E' però indubitato che esistono tuttora studiosi che non solo non tengono nel dovuto conto l'interesse di tali studi, ma si attardano a discutere l'opportunità o meno che queste ricerche vengano condotte da un tipo di ricercatori piuttosto che da un altro. La soluzione di codesto quesito, a mio avviso, è estremamente semplice e quasi univoca, poichè è indubbio che tale compito non può spettare che ai Cristallografi, come richiedono la tradizione e la storia della Scienza. Queste brevi premesse mi sono parse indispensabili per motivare la scelta dell'argomento per la prolusione ai lavori del XX Congresso della nostra Società.

Del resto non è a caso che la struttura della grafite sia scolpita nella medaglia ricordo del nostro congresso, poichè tale struttura, pur essendo di un minerale, è fondamentale per la comprensione della struttura cristallina delle sostanze organiche, in particolare di quelle aromatiche.

E' noto che alcune sostanze organiche naturali erano conosciute sin dall'antichità, benchè la loro preparazione allo stato di purezza sia riuscita molto più tardi.

Tra esse sono da annoverare alcuni acidi organici; infatti l'acido acetico, conosciuto da più lungo tempo, fu l'unico noto per alcuni secoli;

solo nel secolo XVI vennero scoperti l'acido benzoico ed il succinico. Più tardi, e precisamente nel periodo compreso tra il 1769 e il 1785, venne scoperta per opera dello Scheele una serie di altri acidi organici, e cioè l'acido tartarico, l'ossalico, il citrico, il malico, il mucico ed il lattico.

Contemporaneamente alle ricerche dello Scheele, avvennero altresì le scoperte delle sostanze organiche naturali di origine animale, come, ad esempio, l'isolamento dell'urea dall'urina, eseguito dal Rouelle nel 1773.

Indubbiamente l'impulso dato alle ricerche in parola verso la metà del secolo XVIII contribuì ad aumentare rapidamente le scoperte di nuovi composti organici derivanti sia dal regno vegetale che animale. Codeste scoperte precedettero le storiche sintesi dei composti organici che furono effettuate nei primi decenni del secolo XIX; alludo alle ben note sintesi del Wöhler dell'acido ossalico (1824) e dell'urea (1828), preparati partendo rispettivamente dal cianogeno e dal cianato di ammonio.

Era in tal modo aperta la via alla preparazione delle numerose sostanze organiche artificiali di cui è ricchissima l'attuale Chimica organica.

Verso la metà del secolo XIX si delinea un'epoca importantissima per l'avvenire delle discipline chimiche, poichè ha luogo il differenziamento della Chimica organica dalla Chimica generale ed inorganica, dato lo sviluppo enorme assunto dalla prima per l'incremento a ritmo accelerato della preparazione di molte migliaia di nuove sostanze organiche. Esse fornirono ai Cristallografi un abbondante ed assortito materiale per ricerche, che portarono un grande contributo alla conoscenza cristallografica di parecchie migliaia di nuovi composti organici.

I numerosi dati delle ricerche goniometriche e fisiche, frutto dello studio cristallografico delle sostanze organiche, vennero rapidamente a costituire una massa notevole di materiale prezioso, che offrì ai Cristallografi motivi per contribuire alla soluzione di problemi sia teorici che pratici nel campo delle Scienze mineralogiche. E segnatamente in campo teorico furono affrontati e risolti delicati e complessi problemi di polimorfismo, di isomeria, di isomorfismo, di morfotropia. I risultati di tali studi prepararono il terreno per l'applicazione dei raggi X allo studio della struttura delle sostanze cristalline.

Contemporaneamente a questo movimento imponente nel campo teorico, sorgono nel campo pratico iniziative tendenti a utilizzare su vasta scala i risultati delle ricerche cristallografiche delle sostanze organiche.

Vengono infatti elaborati e compendati i moltissimi dati cristallografici ottenuti, allo scopo di ricavare delle tabelle, che servano in certo modo da chiave per essere applicate senza ambiguità alla identificazione, al riconoscimento delle sostanze stesse.

Basterebbe ricordare la memoria pubblicata nel 1842 da Frankenheim in cui l'autore, basandosi sui valori delle costanti cristallografiche, classificò, oltre a parecchie centinaia di minerali e di composti inorganici artificiali, un certo numero di sostanze organiche.

Fondamentali per la Cristallografia delle sostanze organiche sono poi le opere di Rammelsberg e di Groth.

La prima risale al 1882 ed è una ricca miniera di dati cristallografici e fisici, aggiornati a quel periodo.

La seconda, « Chemische Krystallographie », è un'opera imponente sia per la mole che per il contenuto; consta di cinque volumi, di cui due dedicati alle sostanze inorganiche e tre alle sostanze organiche. Quest'opera dell'insigne Mineralogista tedesco, pubblicata nel periodo 1906-1919, è ben nota ai Cristallografi; essa ha indubbiamente contribuito a far conoscere anche ai Chimici di tutto il mondo la eccezionale statura scientifica di Paul Groth e ad accrescere il prestigio della Cristallografia. L'importanza di tale opera del resto è stata avallata recentemente dalla decisione presa dall'Università dello Stato di Pennsylvania di curare la riproduzione fotografica dell'intera serie di volumi.

Nel 1920 viene pubblicata la monografia di Fedorow « Das Krystallreich », in cui l'autore, ispirandosi a considerazioni di carattere teorico sulla struttura dei cristalli, effettua la sistematica di circa 10.000 sostanze, tra le quali figura un numero veramente notevole di sostanze organiche.

Infine, più recente, l'opera « The Barker Index of Crystals », che consta di tre volumi: i primi due già pubblicati nel periodo 1951-56, il terzo tuttora in corso di stampa.

Per quanto riguarda la cristallografia, ed in particolare l'ottica cristallografica delle sostanze organiche, va ricordata l'opera recente (1954) « The Optical Properties of organic Compounds » del Winchell, in cui è dato un quadro aggiornato e completo delle proprietà ottiche di ben 2000 sostanze organiche.

Per la cristallografia strutturale sono da menzionare l'« Index to the X-Ray Powder Data File » dell'A.S.T.M., non che « Crystal Data » di Donnay e Nowacki e « Crystal Structures » di Wyckoff.

Per quanto riguarda la Cristallografia moderna delle sostanze organiche, che si identifica con i problemi della struttura cristallina delle sostanze organiche stesse, è opportuno premettere che poco è stato fatto sinora rispetto al numero stragrande di esse preparato dai Chimici.

L'avvio allo studio della struttura delle sostanze organiche fu piuttosto laborioso e delicato, e durò per circa un decennio, che va dal 1912 al 1922. Codesto primo decennio fu fecondo per la strutturistica speri-

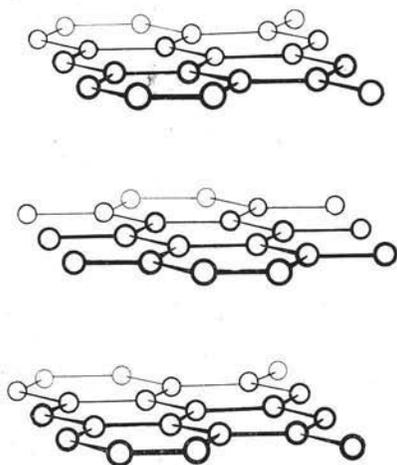


Fig. 1. — Struttura della grafite.

mentale, poichè cultori di differenti scienze sperimentali attesero allo studio della struttura delle sostanze inorganiche e quindi anche dei minerali. Altra caratteristica di tale periodo fu il perfezionamento dei metodi classici noti e lo studio di nuovi, adeguati alla delicatezza dei problemi di strutturistica le cui soluzioni gradualmente presentavano difficoltà sempre maggiori.

Fra le strutture dei minerali studiate in questo decennio, hanno particolare interesse, per l'argomento che stiamo svolgendo, la struttura del diamante e quella della grafite.

La struttura del diamante venne determinata sin dal 1913 dai Bragg; la struttura della grafite fu invece studiata successivamente

da parecchi autori, tra i quali ricorderemo Ewald, Debye e Scherrer, Hull, Bernal.

E' opportuno mettere ben in evidenza che la determinazione delle strutture del diamante e della grafite fu indubbiamente di fondamentale importanza per lo sviluppo della strutturistica delle sostanze organiche.

I primi Cristallografi che affrontarono lo studio della struttura cristallina di sostanze organiche si resero immediatamente conto delle non lievi difficoltà cui andavano incontro per cause di carattere vario, tra le altre per il numero piuttosto elevato di atomi, generalmente leggeri, dei composti oggetto di studio, non che per le tecniche non adeguate di allora.

Infatti William Henry Bragg verso il 1920 iniziò lo studio delle strutture del naftalene e dell'antracene, senza però riuscire a com-

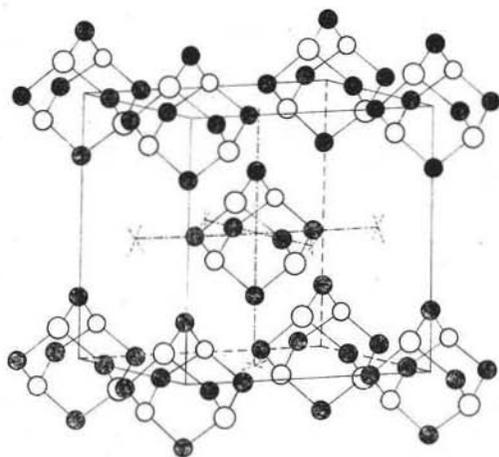


Fig. 2. — Struttura cristallina dell'esametilentetrammina.

pletarle. I risultati di studi contemporanei e successivi dello stesso autore su altre sostanze organiche, se dal punto di vista strutturistico non consentirono di determinarne la struttura completa a causa della laboriosità dei calcoli e della difficoltà di raccogliere un numero cospicuo di riflessi con le tecniche allora in uso, tuttavia portarono notevoli contributi di interesse generale sulla struttura delle sostanze organiche. Infatti contribuirono anzitutto a confermare che le « molecole » delle sostanze organiche hanno una reale esistenza anche allo stato solido cristallino e che i leptoni in codeste strutture sono le molecole stesse.

Queste, mentre hanno nel loro interno gli atomi saldati con legami covalenti, sono legate l'una all'altra da forze generalmente molto deboli, che sono per lo più forze di van der Waals. Così pure si riuscì a mettere in evidenza che gli anelli esagonali di atomi di carbonio, postulati per interpretare le strutture del naftalene e antracene, hanno dimensioni strettamente prossime a quelle degli anelli di atomi di carbonio, di cui si conosceva già l'esistenza nella grafite.

La prima struttura completa di una sostanza organica è da ritenersi quella dell'esametilentetrammina, cubica, con due molecole per cella elementare, fatto questo che evidentemente ne facilitò lo studio, nel 1923, a Dickinson e Raymond.

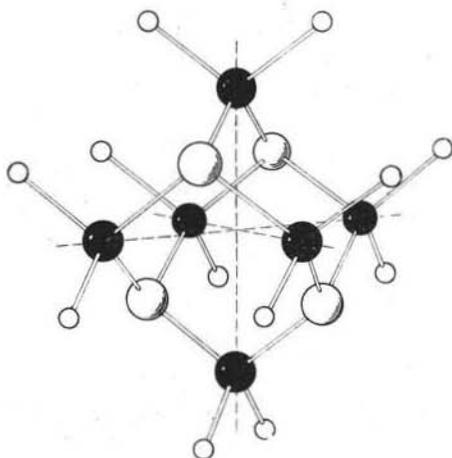


Fig. 3. — Molecola dell'esametilentetrammina.

Seguì lo studio cristallografico-strutturale di parecchie altre sostanze organiche, tra cui ricorderemo l'urea, tetragonale, e l'esametilbenzene, triclino, studiato dalla Lonsdale. Contemporaneamente a tali studi furono iniziate le ricerche strutturali sulle sostanze alifatiche.

Dal 1930 ebbe inizio un decennio glorioso per la storia della strutturistica, poichè i fondamenti della teoria della diffrazione furono indagati a fondo e i metodi di calcolo perfezionati e messi a punto.

Furono introdotti altresì opportuni artifici per rendere pratica la condotta dei calcoli, tipo le striscioline di Beevers, lo sviluppo dei metodi ottici per eseguire sommatorie di Fourier ed altri ancora.

Robertson completò lo studio delle strutture del naftalene, dello antracene e di altre sostanze la cui struttura era appena stata iniziata.

Di particolare interesse fu l'inizio dello studio, da parte di Bernal, della struttura degli steroli, sostanze le cui molecole sono molto complesse.

Nel 1934 Patterson ideò il suo metodo di rappresentazione delle strutture cristalline nello spazio vettoriale ed Harker nel 1936 mostrò come si possono utilizzare dati tridimensionali per eseguire la sintesi detta appunto di Harker. E' indubitato che le due rappresentazioni rispettivamente di Patterson e di Harker segnano due pietre miliari fondamentali nello sviluppo dello studio delle strutture delle sostanze cristalline, trovando pertanto subito larga applicazione anche nello studio delle strutture delle sostanze organiche.

E' altresì da mettere in rilievo che nel decennio 1930-1940 si ricorse anche all'uso del metodo della sostituzione isomorfa e di quello dello « atomo pesante » che permette la migliore utilizzazione della proiezione di Patterson anche solo bidimensionale.

Fu inoltre iniziato da Bunn ed altri lo studio cristallografico delle fibre sintetiche.

Durante la seconda guerra mondiale si ebbe una flessione nella attività scientifica in generale e quindi anche negli studi di strutturistica; però nel periodo postbellico che va all'incirca dal 1945 al 1952 si nota un risveglio meraviglioso ed i progressi raggiunti in tale epoca si potrebbero definire addirittura grandiosi, poichè culminarono nella determinazione delle strutture, tanto complesse quanto importanti, della penicillina e della stricnina.

Dal punto di vista teorico analitico i progressi consistono nell'introduzione del metodo dei minimi quadrati per l'affinamento delle strutture, della sintesi differenziale e nella scoperta delle relazioni che legano tra loro i fattori di struttura (ineguaglianza di Harker e Kasper).

Nuovi artifici meccanici sono proposti ed applicati per sveltire i calcoli.

Verso il 1950 ha inizio una nuova attività, la costruzione di calcolatori velocissimi, che crearono la possibilità effettiva di usare pienamente i metodi sopra accennati, non che di eseguire sintesi tridimensionali di Fourier e di Patterson. Fra i vari calcolatori velocissimi di quell'epoca è da ricordare come primo quello magnifico di Pepinsky e collaboratori, ancora del tipo analogico.

Il numero di strutture di sostanze organiche determinate in tale periodo è veramente grande, fatto ben noto ai cultori di questa branca della Cristallografia moderna; gli studiosi di altri rami di tale disciplina potranno facilmente convincersene dando uno sguardo ai sette volumi degli « Structure Reports » relativi a quel periodo.

E' degno di particolare interesse lo sviluppo dato da Bijvoet al metodo cosiddetto della sostituzione isomorfa: quando l'atomo che viene sostituito non coincide con un centro di simmetria sussiste un'ambiguità nell'assegnazione dei segni alle ampiezze. Bijvoet appunto riuscì ad eliminare tale ambiguità, utilizzando la diffrazione incoerente (cioè λ diversa da quella incidente), che si ha quando si faccia uso di λ prossima al picco di assorbimento di un atomo. L'intensità in questo caso di un riflesso hkl diventa differente da quella del riflesso $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, in contrasto con la legge di Friedel. Bijvoet ed i suoi collaboratori accoppiando questo effetto al metodo dell'« atomo pesante » riuscirono a dimostrare che la formula convenzionale proposta da E. Fischer per l'acido d-tartarico corrisponde in realtà alla configurazione della molecola dei sali di tale acido, allo stato solido.

Successivamente il metodo sopra accennato fu applicato da Okaia e Pepinsky.

Lo studio delle strutture di due importanti gruppi di composti organici fu iniziato altresì in questo periodo: e precisamente le ammine furono oggetto di ricerche strutturali da parte della scuola di Pasadena, i carboidrati da parte di vari studiosi.

L'attività svolta nell'ultimo decennio nel campo della Cristallografia delle sostanze organiche è caratterizzata, più che da nuove scoperte, dalla messa in atto dei metodi perfezionati negli anni precedenti. Comunque il lavoro eseguito in quest'ultimo periodo è stato imponente. Non è difficile individuare le cause determinanti sì grande produzione scientifica. I velocissimi e moderni calcolatori di tipo « binario » (digital computers) sono entrati nell'uso comune e le possibilità di calcoli numerici rispetto al ventennio precedente sono naturalmente aumentate in modo enorme, con un guadagno di tempo veramente notevole. Tuttavia sarebbe erroneo il credere che un lavoro del genere possa essere considerato di routine, e quindi siano scomparse tutte le difficoltà che si incontrano nella esecuzione di ricerche cristallografiche; basti pensare che l'entrata in uso dei « digital computers » non ha affatto risolto il problema della fase. A questo proposito sono da ricordare i due volumi,

pubblicati rispettivamente da Pepinsky, e da Pepinsky, Robertson e Speakman, sui metodi del calcolo e del problema della fase.

Così pure è da non dimenticare la possibilità di calcolare velocemente fattori di struttura a cieli di minimi quadrati introducendo fattori di temperatura anisotropi, ciò che permise l'ulteriore affinamento della struttura di importanti sostanze già studiate a fondo precedentemente, come ad esempio il naftalene e l'antracene. Va notato che con un fattore di temperatura anisotropo i parametri che caratterizzano un atomo diventano ben 9.

Nel campo delle strutture ad alta complessità sono poi da ricordare sostanze organiche di grande importanza dal punto di vista biologico. Basterebbe ricordare le strutture della vitamina B₁₂, studiata da D. C. Hodgkin e collaboratori, di vari terpeni ed alcaloidi naturali studiati dalla scuola di J. M. Robertson di Glasgow ed infine le recentissime ricerche sulla struttura della emoglobina di Perutz, premio Nobel 1962.

Per quanto riguarda lo studio cristallografico di sostanze organiche aventi importanza biologica è bene mettere in evidenza che, pur risalendo al 1862 i primi studi cristallografici sull'emoglobina, la vera e propria collaborazione tra biologi e cristallografi culmina molto più tardi con le ricerche testè ricordate di Perutz.

Con l'assegnazione del premio Nobel 1962 al Perutz, a mio avviso, viene riconosciuto ufficialmente un nuovo e delicato ramo della Cristallografia modernissima, che sarà coltivata da uno studioso specializzato: il cristallografo biochimico.

Mi pare ancora opportuno segnalare che in alcune nostre Facoltà di Scienze gli stessi biologi chiesero che la Cristallografia figurasse negli elenchi dei corsi complementari per gli studenti di Scienze biologiche.

Ci auguriamo che tale deliberazione non rimanga lettera morta, e che all'inserimento della Cristallografia negli statuti delle Facoltà di Scienze abbia seguito l'insegnamento ufficiale, sia pure sotto forma di incarico.

Infine ci siamo decisi a prendere brevemente in esame l'isomorfismo nelle sostanze organiche, poichè tale fenomeno ha alcune importanti caratteristiche che non solo ci consigliano, ma ci obbligano a considerarlo da un punto di vista differente rispetto all'isomorfismo delle

sostanze inorganiche. E perciò abbiamo ritenuto opportuno prendere in considerazione i concetti fondamentali sui quali poggia la conoscenza attuale del fenomeno in parola, concetti non sempre familiari a tutti i Cristallografi.

Nelle sostanze inorganiche l'isomorfismo ha luogo per sostituzione di uno ione o di un atomo a simmetria sferica con un altro ione od atomo pure a simmetria sferica, con dimensioni assai prossime tra loro.

Nelle sostanze organiche invece la sostituzione avviene tra molecole. Ora è bene precisare che le molecole vicarianti non presentano mai una stretta similitudine geometrica, ma bensì una somiglianza rispetto alla forma ed alle dimensioni delle molecole stesse.

Si può infatti dire che le proprietà di simmetria e l'impacchettamento delle molecole nell'edificio cristallino sono del tutto sufficienti per ben capire la struttura cristallina dei cristalli misti delle sostanze organiche.

Nulla del genere si riscontra nella struttura delle soluzioni solide dei metalli e dei composti inorganici, dove i legami elettronici ed interatomici possono completamente mascherare la simmetria e i fattori dello impacchettamento.

Il meccanismo della formazione dei cristalli misti per sostituzione nelle sostanze organiche è di interesse fondamentale per lo studio cristallografico delle stesse. Una molecola estranea ad una determinata sostanza organica cristallina potrà sostituire una molecola nel reticolo cristallino di quest'ultima, purchè sia verificata la condizione necessaria e sufficiente che le molecole vicarianti appartenenti ai due costituenti siano simili per forma e dimensioni.

Talora nello studio dei fenomeni di isomorfismo delle sostanze organiche fu notato che la miscibilità allo stato solido di due composti organici non è perfetta ma parziale; tale fenomeno fu battezzato « isomorfismo condizionato »: a mio avviso sarebbe preferibile denominarlo isomorfismo parziale, come del resto fu sinora indicato il fenomeno corrispondente ben noto nelle sostanze inorganiche.

Nella Cristallografia organica si è riscontrato sinora che il fenomeno dell'isomorfismo parziale si verifica tra sostanze organiche costituite da molecole molto grandi, che presentano una certa similitudine nella forma delle molecole stesse e la cui costituzione chimica si differenzia soltanto in un piccolo radicale. Presentano questo tipo di isomorfismo i β -derivati del naftalene.

Così pure l'isomorfismo parziale può verificarsi tra composti organici nei quali gli atomi o i gruppi atomici siano raggruppati differenzialmente nella molecola. Ad esempio le forme *cis* e *trans* di molecole molto grandi, nelle quali la differenza relativa nella forma e nelle dimensioni sarà quindi piccola, presenteranno isomorfismo parziale.

E' evidente che noi possiamo avere i tipi di isomorfismo, precedentemente presi in esame, tra molecole che poco hanno in comune dal punto di vista chimico, a patto però che le proprietà fisiche determinanti la struttura cristallina (tipo di impacchettamento) siano simili.

Ricordiamo infine l'isomorfismo omologo, la cui esistenza è legata ad una caratteristica fondamentale della Chimica organica.

Infatti in essa esistono serie di composti nelle quali la molecola di ogni membro deriva da quella del precedente per addizione di un numero fisso di determinati atomi.

In queste serie noi troviamo che alcuni membri hanno molecole geometricamente simili; tali sono, ad esempio, la serie del naftalene, antracene, naftacene; quella del difenile, trifenile, quaterfenile.

L'esperienza dimostra che tali composti generalmente presentano un tipo di impacchettamento molto simile; non solo il gruppo spaziale è lo stesso, ma altresì la sezione normale alla direzione nella quale le molecole si estendono. Codesto fenomeno fu denominato « isomorfismo omologo ». Naturalmente un parametro varierà da un membro all'altro di una quantità proporzionale all'allungamento della molecola.

Dalle considerazioni generali sinora fatte sui concetti fondamentali di Cristallografia organica discende naturalmente che è di grande interesse conoscere il grado di similitudine della forma e delle dimensioni delle molecole vicarianti. Infatti tale grado, che indicheremo con ϵ , contribuirà a determinare il grado di solubilità allo stato solido delle sostanze organiche cristalline, dando luogo ai vari tipi di isomorfismo testè esaminati.

Il Timmermans infatti con profondi studi riuscì a dimostrare che le relazioni di volume sono di fondamentale importanza nell'isomorfismo delle sostanze organiche, mentre la natura chimica degli atomi costituenti le molecole ha un effetto minore nelle interazioni molecolari.

I dati di questo autore, riportati sui diagrammi di stato per le sostanze organiche, dimostrano che non si osserva solubilità se $\epsilon < 0,8$; una solubilità completa, perfetta richiede $\epsilon > 0,9$. Bisogna però tenere

ben presenti le possibili eccezioni, legate essenzialmente al tipo di struttura rispetto alla forma delle molecole.

La sostanza A si scioglie nella sostanza B se le molecole sono simili in forma e dimensioni, essendo in ogni caso $\epsilon \geq 0,8$. La soluzione avverrà se le molecole nel cristallo di B possono essere sostituite senza grandi disturbi nell'impacchettamento.

Sfortunatamente non siamo ancora in possesso di dati sufficienti per stabilire che cosa possa rappresentare una grande deformazione del reticolo cristallino, sebbene sia già ben chiaro che la reciproca solubilità può avere luogo soltanto se l'ipotetica sostituzione di una molecola di B con una di A non altera le normali distanze intermolecolari, le cui variazioni non devono superare il valore di 0,4 - 0,5 Å.

Termineremo le nostre considerazioni sul fenomeno dell'isomorfismo delle sostanze organiche sintetizzando le condizioni per la formazione dei cristalli misti, nel caso della perfetta miscibilità allo stato solido dei due componenti.

Sebbene le molecole dei due componenti siano disposte a caso nel cristallo misto, quest'ultimo ha una ben definita simmetria. Questa simmetria « media » si ricava determinando la densità elettronica media nella cella elementare.

Noi dobbiamo ora prendere in esame i cambiamenti di simmetria causati dalle sostituzioni di molecole di B da molecole di A; è evidente che il cristallo B non potrà innalzare la propria simmetria, ma rimarrà o con la stessa simmetria o con una minore.

Furono enunciati alcuni rigorosi teoremi, che controllano le condizioni sotto le quali si verificano i due casi, teoremi che riportiamo.

1) Se il cristallo B ha forme enantiomorfe, la sua simmetria può rimanere immutata, indipendentemente dalla simmetria delle molecole di A.

2) Se il cristallo B non ha forme enantiomorfe, allora, se le molecole B sono sostituite da molecole di A asimmetriche, la simmetria del cristallo B viene diminuita e si perde il piano di simmetria ed il centro di inversione.

3) Se il cristallo B non è asimmetrico, qualunque molecola A che non sia asimmetrica può sostituire B senza ridurre la simmetria.

Evidentemente per il caso di soluzioni solide con perfetta miscibilità le molecole A e B devono essere isomorfe.

La sostituzione di A con B e di B con A non deve provocare delle grandi deformazioni reticolari. Questa è condizione necessaria, non sufficiente. Infatti se A e B sono isomorfi ma la simmetria di A in B e quella di B in A non sono uguali, non può formarsi una soluzione solida perfetta.

Mi sia infine consentito di giustificare l'interesse che ho sempre dimostrato per gli studi della Cristallografia delle sostanze organiche, interesse che ho cercato di trasmettere anche agli allievi con buoni risultati.

Il primo incontro con questo tipo di studi risale nientemeno che alle lezioni del corso di Mineralogia di Ferruccio Zambonini, che sin da allora nel capitolo dell'isomorfismo apriva una notevole parentesi per dare ospitalità all'isomorfismo delle sostanze organiche. Tra l'altro Egli insisteva sulla grande importanza della frequenza riconosciuta di tale fenomeno in Chimica organica, e sul fatto che, grazie alla formazione di soluzioni solide, era stato possibile mettere in evidenza numerosi gruppi isomorfogeni in molte serie di composti organici.

Lo Zambonini terminava l'argomento di tale gruppo di lezioni, vaticinando che la Cristallochimica delle sostanze organiche sarebbe stata molto avvantaggiata dagli studi di strutturistica, e parecchi problemi ad essa inerenti avrebbero potuto trovare più logiche soluzioni.

Effettivamente le previsioni del grande Mineralogista si avverarono e in taluni Paesi, quali gli Stati Uniti e la Russia, la Cristallochimica delle sostanze organiche ha assunto un'importanza veramente grande.

Prima di comunicare l'esito del concorso per il premio « Ugo Panichi », che vuole incoraggiare l'attività scientifica di giovani studiosi, il Presidente fa rilevare il grande interesse ad esso attribuito dai nostri giovani Consoci. Ciò è attestato dal numero crescente di concorrenti per il premio in parola, che quest'anno ha raggiunto il numero di quattro.

La Commissione, costituita dai professori Panichi, Scherillo e Morgante ha deliberato di assegnare tale premio al dott. Fernando Veniale, al quale il professor Fenoglio porge vivissime congratulazioni.

Il Presidente ha quindi dichiarato aperto il XX Congresso della Società Mineralogica Italiana.

Assemblea Generale della S. M. I.

Riunione di martedì 1° ottobre, ore 18, tenuta nel Palazzo dei Congressi di Stresa.

Ordine del giorno

- 1) Comunicazioni del Presidente.
- 2) Esame del bilancio chiuso al 31 agosto 1963.
- 3) Proposta di nomina di nuovi Soci.
- 4) Varie ed eventuali.

Alle ore 18 il Presidente, prof. Massimo Fenoglio, apre la seduta dando la parola al prof. Ettore Onorato che riferisce sui lavori del Congresso Internazionale di Cristallografia svoltosi nel settembre 1963 in Roma. In particolare, il prof. Onorato pone l'accento sulla necessità che gli studiosi italiani attuino più ampie ricerche di carattere cristallografico-strutturale. Il Presidente rivolge quindi al prof. Onorato vivissime espressioni di elogio per la perfetta organizzazione tecnica e scientifica del Congresso di Roma.

Successivamente viene presentato al Presidente della S.M.I. il volume « La Regione vulcanica dei Colli Albani », dei professori Fornasari, Scherillo e Ventriglia, per i quali i professori Fenoglio e Bianchi hanno parole di vivo compiacimento.

Il Presidente dà quindi la parola al prof. Paolo Gallitelli, che riferisce sul I° Congresso Internazionale sui minerali argillosi, svoltosi a Stoccolma nell'agosto 1963.

In seguito il prof. Fenoglio comunica ai Soci l'avvenuta istituzione, nel marzo 1963, del Collegio dei Professori di Scienze Mineralogiche, con il compito fondamentale di mantenere un continuo aggiornamento sui problemi didattici e di ricerca scientifica di tali materie.

Dopo la nomina dei Revisori dei Conti nelle persone dei professori B. Baldanza e C. Cipriani, il Tesoriere, ing. Magistretti, espone ed illustra il bilancio chiusosi il 31 agosto 1963, non che la situazione patrimoniale della Società alla stessa data. Al termine del resoconto finan-

ziario dell'ing. Magistretti, i Revisori dei Conti procedono alla lettura della loro relazione, che si conclude con un plauso agli Amministratori per l'aumento del fondo sociale e con l'invito, rivolto all'Assemblea, ad approvare il bilancio; cosa che viene fatta all'unanimità.

Si procede poi alla nomina di 27 nuovi Soci.

Il Presidente espone quindi ai Soci l'opportunità di variare la frequenza dei Congressi di Mineralogia, portandola da annuale a biennale; alla discussione interviene il prof. Onorato, che propone di alternare i Congressi a Simposii scientifici e di ridurre la Presidenza alla durata di due anni. Dopo ampio dibattito, si decide che tali proposte vengano sottoposte al voto dei Soci mediante referendum.

La seduta viene dichiarata chiusa alle ore 19,30, null'altro essendovi da deliberare.

Riunione di giovedì 3 ottobre, ore 17, tenuta nel Palazzo dei Congressi di Stresa.

Ordine del giorno

- 1) Nomina degli scrutatori per le elezioni.
- 2) Comitato di Redazione dei « Rendiconti ».
- 3) Risultati delle elezioni del Consiglio di Presidenza per il triennio 1964-66.

Alle ore 17 il Presidente, prof. Massimo Fenoglio, inizia lo svolgimento dell'ordine del giorno, procedendo alla nomina degli scrutatori per le elezioni. L'Assemblea elegge i professori Bruno Zanettin, Claudio D'Amico e Fernando Veniale, che vengono pertanto delegati a tale compito.

Successivamente il Presidente illustra l'opera svolta dal Comitato di Redazione dei « Rendiconti », mettendo in particolare rilievo le difficoltà incontrate nell'attuazione del mandato ricevuto, concludendo sulla necessità di precisare con maggiori dettagli la regolamentazione del Comitato. Ha luogo in proposito una discussione animata da numerosi interventi; viene infine messa ai voti la proposta formulata dal prof. Bonatti nei termini seguenti:

1) Il Comitato di Redazione è costituito dal Presidente della S.M.I. e da quattro Soci, eletti dall'Assemblea e non facenti parte del Consiglio di Presidenza.

2) Il Comitato rimane in carica per lo stesso periodo del Consiglio di Presidenza.

3) L'accettazione o meno di un lavoro è decisa collegialmente dal Comitato di Redazione.

L'Assemblea approva a grande maggioranza, per alzata di mano, lo schema di regolamento proposto dal prof. Bonatti.

Terminato lo spoglio delle schede, gli scrutatori comunicano infine i risultati delle elezioni del Consiglio di Presidenza per il triennio 1964-66:

Schede pervenute: 200 - Schede valide: 200

Presidente: prof. Stefano Bonatti	voti 191
Vice Presidente: prof. Fiorenzo Mazzi	» 188
Consigliere: dott. Enrica Padilla	» 177
Consigliere: ing. Giuseppe Scaini	» 177
Tesoriere: ing. Marco Magistretti	» 189
Segretario: prof. Gustavo Fagnani	» 188
Revisori dei Conti: prof. Bartolo Baldanza	» 176
prof. Curzio Cipriani	» 172

Viene pertanto proclamato nuovo Presidente della Società Mineralogica Italiana il prof. Stefano Bonatti, cui il prof. Fenoglio porge vivissimi rallegramenti e cordiali espressioni di augurio e di buon lavoro. Il prof. Bonatti a sua volta ringrazia il prof. Fenoglio per l'opera svolta nel triennio di Presidenza e i Soci per la fiducia in lui riposta.

Al termine della seduta, alle ore 19, il Presidente dichiara chiusi i lavori del XX Congresso della Società Mineralogica Italiana.

Escursioni.

Il giorno 4 ottobre fu dedicato dai Congressisti ad un gruppo di escursioni che ebbero per scopo di visitare cave e giacimenti metalliferi.

Tra le prime sono da annoverare le note cave di dolomia di Crevola d'Ossola, sfruttate da parecchi secoli, e le cave di granito di Montorfano.

Le cave di Crevola presentano grande interesse non solo per il fatto che sono aperte in importanti formazioni geologico-petrografiche, ma anche per aver sempre fornito ai Mineralogisti ed ai collezionisti bei campioni di vari minerali. Tra questi si possono ricordare i magnifici cristalli di dolomite e di parecchi altri minerali: flogopite, cianite, tremolite, tormalina, baritina ecc., che furono oggetto di studi mineralogici.

Le cave di Montorfano forniscono una produzione ragguardevole di granito, molto ricercato dai costruttori per le sue notevoli caratteristiche tecniche.

E' ben noto che in queste cave furono rinvenuti minerali diversi, cospicui per le dimensioni e la perfezione dei cristalli, che sono utilizzabili per ricerche mineralogiche sperimentali e per l'incremento delle collezioni dei musei.

Allo scopo di facilitare ai Congressisti una buona campionatura, si era in precedenza disposto affinché i proprietari delle varie cave mettessero a disposizione un certo numero di campioni.

Nella regione orientale del Nibbio, presso la Cappella di San Pietro, fu possibile osservare un interessante giacimento che fa parte della mineralizzazione a lenti ed a non grandi ammassi di pirrotite nicheliferi, legati ai gabbri anfibolici appartenenti alla zona diorito-kinzigitica Ivrea-Verbano.

Nel tratto di tale zona compreso nella Val Sesia, nella Valle Strona e nelle valli dell'Ossola sorsero e si svilupparono miniere coltivate per la metallurgia del nichelio. Nonostante le alterne vicende di tali miniere, è indubbio che codesti giacimenti hanno sempre richiamato l'attenzione sia degli studiosi, sia dei tecnici minerari.

Dal punto di vista della genesi, il giacimento di pirrotite nicheliferi del Nibbio rientra nel novero dei giacimenti di segregazione magmatica.

Pur essendo le coltivazioni attualmente abbandonate, ai Congressisti fu tuttavia possibile osservare la mineralizzazione e fare una buona campionatura.