

21
N A T T A . G.

Costituzione degli idrossidi ed idrati

Nota I.

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. V.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928 - VI.

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi ed idrati. — Nota I.

Scopo del presente lavoro è di portare un modesto contributo alla conoscenza della intima costituzione dei composti contenenti dell'acqua combinata. Mi sono valso a questo fine dei moderni metodi di indagine che si basano sull'impiego dei raggi X per l'esame della intima struttura cristallina e per la determinazione delle grandezze atomiche.

Ho cercato di affrontare il problema in tutta la sua ampiezza e perciò ho studiato non solo i semplici composti dell'ossidrile coi metalli che, a scanso di equivoci, indicherò d'ora innanzi soltanto col nome di idrossidi, ma ho anche esaminato dei composti più complessi, che contengono l'acqua sotto forma coordinata o di cristallizzazione. Ho limitato soltanto a questi ultimi, per evitare confusioni con gli idrossidi, il nome generico di idrati.

La numerosa famiglia degli idrati e degli idrossidi non sembra essere stata sinora da parte degli studiosi della intima struttura dei cristalli, oggetto dell'attenzione che meriterebbero alcuni degli interessanti problemi che si riconnettono alla loro costituzione molecolare. Sebbene questa si rispecchi, come è noto, nell'architettura dei reticoli e sia deducibile dalla posizione degli atomi costituenti l'edificio reticolare, cionondimeno sono scarsi e frammentari i lavori condotti coi metodi röntgenografici, in contrasto con quanto è stato fatto e tentato, sempre riguardo alla costituzione degli idrati, mediante l'impiego di altri, meno adatti, metodi di indagine.

Tra i lavori röntgenografici sulla struttura degli idrossidi debbo ricordare quelli di G. R. Levi ⁽¹⁾, di Aminoff ⁽²⁾, di A. Reina ⁽³⁾ sugli idrossidi di magnesio, di manganese e di calcio, di Posnjak e Forster sugli idrossidi stannici ⁽⁴⁾ e di Gottfried e Mark ⁽⁵⁾ sull'idrossido di zinco.

Nel campo più esteso degli idrati non sono stati esaminati che pochissimi composti: gli allumi ⁽⁶⁾ il bromato di zinco esadrato ⁽⁷⁾, il nitrato di uranile pure esaidrato ⁽⁸⁾. Ma tutti questi ultimi lavori sono limitati alla determinazione geometrica della struttura cristallina e non sono conclusivi per quanto riguarda la coordinazione delle molecole di acqua, la loro posizione nel reticolo e le loro dimensioni. Anche per gli idrossidi non sone state determinate le dimensioni dell'ione ossidrilico ed il suo comportamento dal punto di vista dell'isomorfismo e della morfotopia.

Sebbene in precedenti comunicazioni abbia già riferito su di alcuni miei lavori röntgenografici sulla costituzione di certi idrossidi metallici e precisamente di quelli di cadmio, nichelio ⁽⁹⁾, ferro ⁽¹⁰⁾ e cobalto bivalenti ⁽¹¹⁾ dell'idrossido di stronzio ottoidrato ⁽¹²⁾ e sia prossima una mia nota sull'idrossido di cobalto trivalente e sui suoi prodotti di disidratazione, cionondimeno la varietà dei problemi che si riconnettono alla posizione dell'acqua e dell'ione ossidrilico nei reticoli dei cristalli, mi inducono a raccogliere in questa nota le osservazioni ed i dati che ho tratti da un più attento esame dei fotogrammi e da un più accurato calcolo delle loro intensità relative. Calcolo che ho ripreso allo scopo di determinare la posizione esatta dell'ossigeno nel reticolo, per poterne stabilire le dimensioni e soprattutto per determinare se l'ione O^{--} degli ossidi si ritrovi geometricamente invariato negli idrati, fungendo in questi l'idrogeno da ione negativo, oppure se l'ione ossidrilico si presenti con una propria configurazione elettronica, caratterizzata da una speciale « sfera di azione ». È noto infatti che lo stesso elemento assume dimen-

⁽¹⁾ G. R. Levi, *Giornale di Chim. Ind. Applicata*, 6, 333 (1924); G. R. Levi e A. Ferrari, *Rend. Accad. Lincei* (33), 5, 100 (1921). ⁽²⁾ G. Aminoff, *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 41, 407, 534 (1919); *Z. Krist.*, 56, 506 (1921). ⁽³⁾ A. Reina, *Rend. Accad. Lincei* (5), 5, 1008 (1927). ⁽⁴⁾ Forster, *Phys. Zeit.*, 28, 151 (1927). ⁽⁵⁾ C. Gottfried e H. Mark, *Z. Kryst.*, 56, 416 (1927). ⁽⁶⁾ Vegard, *Ann. Phys.*, 54, 146 (1918); de Smedt e Keesson, *Z. Kryst.*, 62, 312 (1925). ⁽⁷⁾ Broomé, *Z. Kryst.*, 62, 325 (1925). ⁽⁸⁾ Clark, *J. Am. Chem.*, 46, 372 (1924); Pauling e Dickinson, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1615 (1924). ⁽⁹⁾ G. Natta, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (2), 495 (1925). ⁽¹⁰⁾ G. Natta e A. Casazza, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (5), 803 (1927). ⁽¹¹⁾ G. Natta ed A. Reina, *Rend. Accad. Lincei*, 6 (4), 48 (1926). ⁽¹²⁾ G. Natta, *Giorn. Chim. Ind. Applicata*, 9, 420 (1927).

sioni diverse in ioni a carica diversa e si è visto ioni complessi apparire con dimensioni reticolari caratteristiche, pur mantenendo ognuno dei suoi atomi costituenti le dimensioni che possiede allo stato di ione semplice di egual valenza.

La incerta struttura del ghiaccio, nel cui reticolo non ancora sono note la posizione e le dimensioni dell'idrogeno, le scarse nozioni röntgenografiche sull'acqua di cristallizzazione, la mancanza di sicuri dati sulla sfera di azione dell'atomo di idrogeno, giustificano il mio tentativo di affrontare questi problemi attraverso un attento esame coi raggi X di alcuni idrati metallici.

Descrivo dapprima la serie degli idrossidi che appare strutturalmente più semplice, quella degli idrossidi dei metalli bivalenti.

STRUTTURA DEGLI IDROSSIDI DEI METALLI BIVALENTI.

Secondo i dati della vecchia cristallografia, la quasi totalità degli idrossidi studiati dei metalli bivalenti cristallizzerebbe o nel sistema esagonale o in quello rombico. La classe degli idrossidi esagonali (o romboedrici) comprenderebbe quelli di magnesio, calcio, manganese e cadmio. L'altra classe, degli idrossidi rombici, comprenderebbe quelli di cobalto e zinco. Per quest'ultimo è stata descritta pure una modificazione monometrica. Solo l'idrossido di bario apparirebbe monoclinico, mentre nulla è detto nella letteratura riguardo agli altri idrossidi.

In un mio recente lavoro ⁽⁴¹⁾ ho dimostrato che l'idrossido di cobalto è romboedrico e non rombico come era stato descritto da De Schulten ed ho accertato inoltre che l'ipotesi di tale autore non può attribuirsi ad un dimorfismo di questo composto. Ho pure dimostrato che alla classe degli idrossidi romboedrici appartengono oltre a quelli di magnesio, manganese e calcio anche quelli di cadmio, di nichelio ⁽⁹⁾, e quello ferroso ⁽¹⁰⁾.

Dall'esame coi raggi X credo inoltre di poter affermare, dall'aspetto dei fotogrammi delle polveri, ricchissimi di linee, che gli idrossidi di rame, di piombo, di bario e di stronzio anidri hanno tutti una bassa simmetria non superiore alla rombica. Anche la modificazione dell'idrossido di berillio ottenuta per invecchiamento della forma amorfa, sembra possedere una bassa simmetria. Il berillio anche qui si scosterebbe, come al solito, dai metalli del suo sottogruppo coi quali non è isomorfo, avvicinandosi per le sue proprietà all'alluminio. Il piccolo diametro dell'ione berillio, non superiore ai 0,3-0,4 Å e perciò assai vicino a quello

dell'alluminio, non può permettere l'isomorfismo con gli altri ioni bivalenti di dimensioni molto maggiori.

La struttura cristallina degli idrossidi romboedrici riferita ad una cella ortorombica contenente una molecola viene definita dalle seguenti coordinate degli atomi $\text{Me}=(0\ 0\ 0)$; $(\text{OH})=(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u)$, $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ -u)$ (*).

Rimangono ancora delle incertezze sul valore esatto di u , che secondo Aminoff sarebbe per la brucite 0,22 e che secondo i miei lavori preliminari risulterebbe per gli idrossidi di nichelio, cadmio, cobaltoso

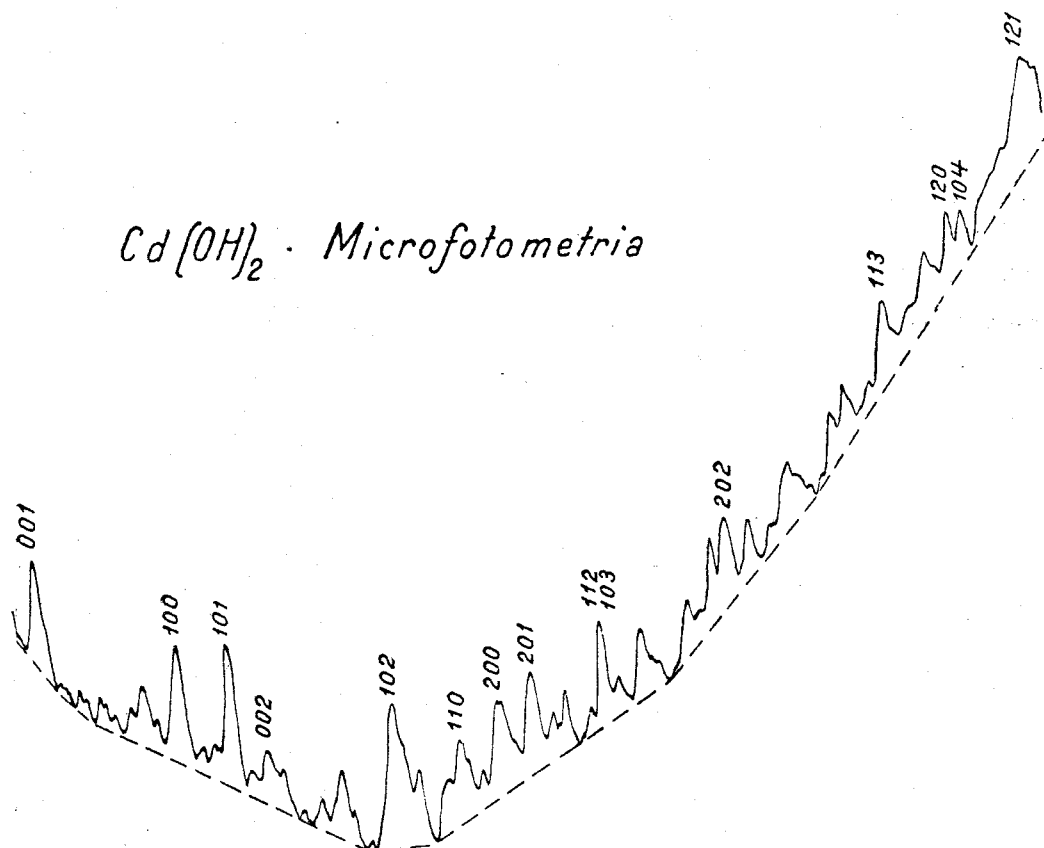


FIG. 1.

e ferroso un poco superiore e compreso tra 0,25 e 0,33. Allo scopo di determinare con maggiore esattezza il valore del parametro u ho ripreso il calcolo delle intensità teoriche delle radiazioni riflesse dalle singole facce dei cristalli e le ho paragonate a quelle sperimentali registrate mediante un microfotometro di Kipp e Zonen (vedasi tabelle 1, 2, 3 ⁽¹³⁾).

La fig. 1 rappresenta la curva fotometrata dell'intensità del fotogramma dell'idrato di cadmio.

⁽¹³⁾ Le tabelle n. 1, 2, 3 furono calcolate con la collaborazione di E. Casazza.

Mentre nei lavori precedenti avevo nel calcolo impiegata la nota formula) (9):

$$I = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{M}{Q \cos \frac{\theta}{2}} \sum_1^n N_s e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

ho ora per semplicità indicato nella tabella i valori di I calcolati con la formula semplificata:

$$I = \sum_1^n N_s e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

che indica il prodotto dei piani cooperanti per il fattore di struttura e che in pratica appare sufficientemente approssimata, specialmente nel confronto delle linee aventi angoli di riflessione poco diversi. Però a differenza dei miei primi lavori, nei quali avevo calcolato il potere diffusivo N_s dell'atomo s proporzionale al suo numero atomico (il che equi-

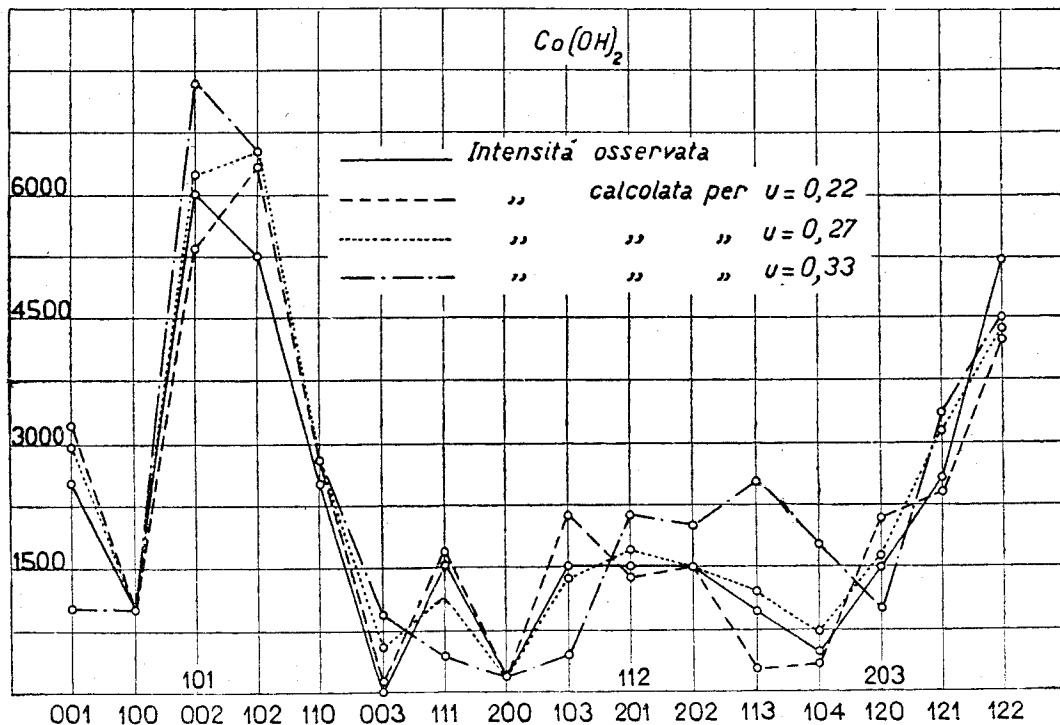


FIG. 2.

vale a supporre gli atomi allo stato neutro) ho ora supposto N_s uguale al numero degli elettroni non nucleari rispettivamente dell'ione metal-

lico e dell'ione ossigeno bivalente. Ho supposto perciò che le posizioni del reticolo indicate in (*) siano rispettivamente occupate dall'ione Me^{++} e dall'ione O^{--} . Quest'ultimo riceverebbe così un elettrone dall'atomo metallico e l'altro dall'idrogeno.

Il paragone tra le intensità osservate (unite in fig. con tratto pieno) e quelle calcolate (collegate da linee tratteggiate) appare più facile osservando i diagrammi delle figg. 2, 3, 4 nei quali per ognuna delle faccie, disposte nell'ordine degli angoli di riflessione crescenti, sono indicate come ordinate le corrispondenti intensità.

I dati del tutto analoghi corrispondenti all'idrossido ferroso furono pubblicati in altra nota.

Per tutti gli idrossidi esaminati si osserva che il parametro u deve essere alquanto superiore al valore $\frac{2}{9}$, supposto da Aminoff per la brucite. Pure Reina per l'idrossido di calcio (⁴¹) calcola un valore più alto. Tale parametro risulterebbe maggiore per gli idrossidi dei metalli aventi maggior diametro ionico, sarebbe vicino e leggermente superiore a 0,27 per gli idrossidi di calcio e di cadmio, circa 0,26 per quello ferroso, prossimo a 0,25 per quelli di nichelio e cobalto. Per l'idrossido di magnesio, avendo questo metallo allo stato di ione un diametro minore dei

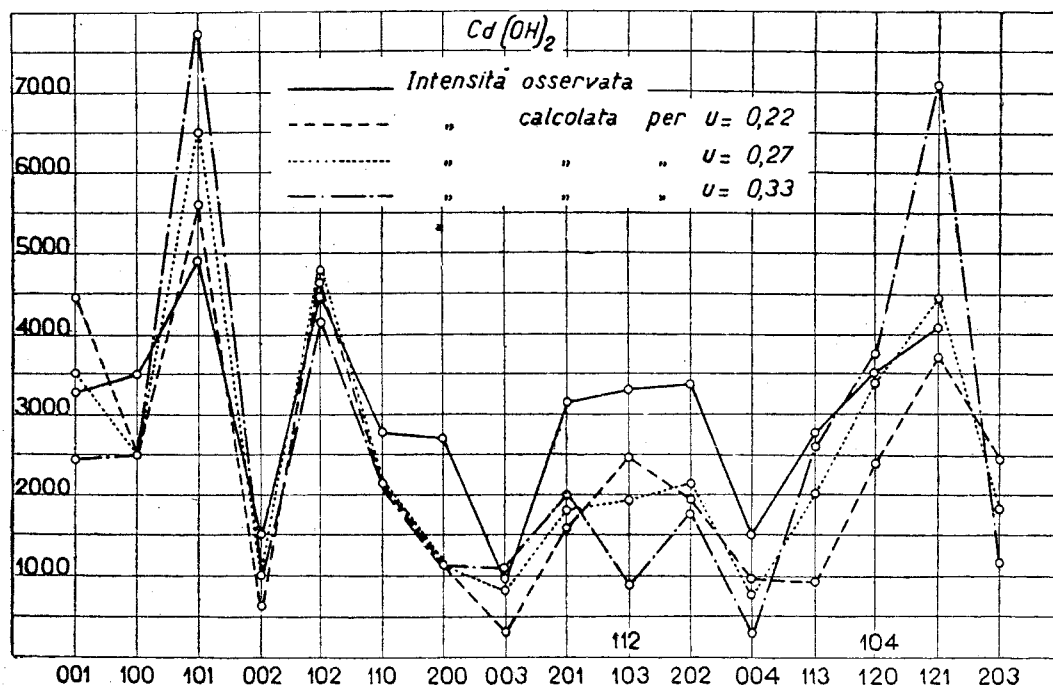


FIG. 3.

precedenti, appare probabile un valore di u eguale o leggermente più piccolo di 0,25 e perciò simile a quello proposto da Aminoff.

Nelle mie prime note sugli idrossidi di cobalto, nichelio e cadmio, avevo posto come diametri dei rispettivi metalli i valori proposti da Bragg ⁽¹⁴⁾ che erano allora generalmente applicati. I posteriori e recenti lavori di Goldschmidt ⁽¹⁵⁾ e di Ferrari ⁽¹⁶⁾, basati sul valore del

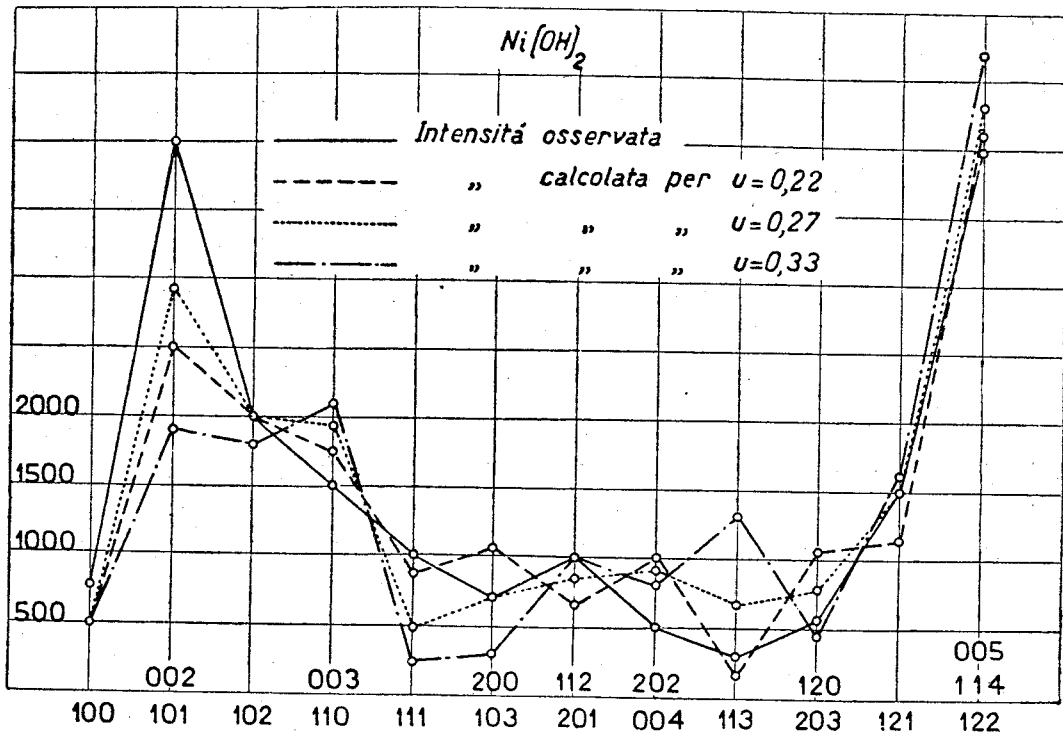


FIG. 4.

diametro dell'ossigeno ione calcolato da Vasastjerna ⁽¹⁷⁾, hanno dimostrato inesatti i diametri di Bragg, che erano stati calcolati partendo dal presupposto errato che fossero i diametri degli atomi neutri identici a quelli dei corrispondenti ioni.

Assumendo i diametri atomici indicati da Goldschmidt si osserva che presentano struttura romboedrica soltanto gli idrossidi dei metalli che allo stato di ioni bivalenti hanno dimensioni comprese tra 0,78 ed 1,10 Å. Unica eccezione farebbe l'idrossido di zinco che come è noto cristallizza nel sistema rombico. Per l'ione zinco bivalente il Goldschmidt assume come raggio 0,83 Å. Ritengo che questo valore non sia applicabile a i composti ossigenati dello zinco. Il Goldschmidt lo ha de-

⁽¹⁴⁾ W. L. Bragg, *Phyl. Mag.*, **40**, 1, 69 (1920). ⁽¹⁵⁾ V. M. Goldschmidt, *Geoch. Verteilungsgesetze d. Elem. Norske Vid. Akad.*, **7** (1926). ⁽¹⁶⁾ A. Ferrari, *Nuovo Cimento*, **4**, 39 (1927). ⁽¹⁷⁾ J. A. Wasastjerna, *Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math.*, **I**, 38, 22 (1923).

terminato osservando la differenza di dimensioni reticolari tra il fluoruro di magnesio e quello di zinco ed assumendo come raggio dello zinco-ione quello che si ottiene aumentando il valore dell'ione magnesio della differenza tra le distanze Zn-F ed Mg-F, dedotte dai due reticoli dei fluoruri. Non bisogna dimenticare che i composti fluorurati non sono i più adatti per la determinazione dei diametri atomici e che in moltissimi casi i valori che così si calcolano sono molto diversi da quelli osservati dai composti col cloro, coll'ossigeno, ecc. (ad es., per il litio si calcola dal cloruro un raggio di 0,78 Å dal fluoruro 0,68; per l'argento dall'AgF 1,13, dall'AgCl 1,03 Å).

TABELLA 1. - Cd(OH)₂.

hkil	I osserv.	I ₁₀ Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
0001	mf	444	399	352	324	244
10 $\bar{1}$ 0	mf	249	249	249	249	249
10 $\bar{1}$ 1	ff	561	654	641	707	764
0002	dd	43	48	55	56	93
10 $\bar{1}$ 2		465	470	479	462	424
11 $\bar{2}$ 0	md	116	116	116	116	116
0003	d	33	55	74	98	113
20 $\bar{2}$ 1	mf	153	165	173	178	193
10 $\bar{1}$ 3	mf	242	215	093	173	88
11 $\bar{2}$ 2						
20 $\bar{2}$ 2	mf	195	204	207	200	183
0004	dd	109	104	93	81	31
11 $\bar{2}$ 3	md	92	150	202	269	309
12 $\bar{3}$ 0	mf	240	338	355	357	366
10 $\bar{1}$ 4						
12 $\bar{3}$ 1	f	367	385	446	476	705
20 $\bar{2}$ 3	m	246	210	198	153	113

I diametri atomici degli ioni nichelio, ferro, cobalto, calcio, magnesio, sono stati calcolati dagli ossidi, è utile perciò per rendere confrontabili i diversi composti determinare anche per gli altri metalli il

diametro dai loro composti coll'ossigeno. Il Goldschmidt ritiene non applicabile allo scopo l'ossido di zinco perchè cristallizza nella classe della blenda che ha un reticolo non ionico. Non condivido in ciò le ipotesi di Goldschmidt perchè ritengo che non si possa affermare che se un composto non è ionico non debbano esserlo tutti quelli che cristallizzano con reticolo simile. Conosciamo, ad es., numerosi composti intermetallici, certamente non ionici (CdZn, CdAg, ecc.), aventi reticolo cubico tipo cloruro di cesio, mentre nessuno mette in dubbio che il cloruro di cesio sia un composto ionico.

TABELLA II. - Ni(OH)₂.

hkil	I osserv.	I ₁₀ Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
10 $\bar{1}$ 0	m	49	49	49	42	49
10 $\bar{1}$ 1	fff	248	270	287	308	356
0002						
10 $\bar{1}$ 2	ff	198	199	202	196	181
11 $\bar{2}$ 0	f	176	183	191	202	207
0003						
11 $\bar{2}$ 1	mf	81	62	47	31	23
10 $\bar{1}$ 3	m	104	87	70	53	30
20 $\bar{2}$ 0						
20 $\bar{2}$ 1	mf	65	71	78	81	101
11 $\bar{2}$ 2						
0004	md	119	109	108	101	82
20 $\bar{2}$ 2						
11 $\bar{2}$ 3	d	17	43	73	112	137
20 $\bar{2}$ 3	md	104	90	77	65	45
12 $\bar{3}$ 0						
12 $\bar{3}$ 1	f	117	130	140	143	137
12 $\bar{3}$ 2	fff	410	425	432	443	472
11 $\bar{2}$ 4						
0005						

Il migliore metodo per determinare se il legame tra atomi è o non è ionico è quello del calcolo delle intensità dei fotogrammi coi raggi X,

metodo che però non può dare sicuri risultati che soltanto quando non è troppo elevato il peso atomico dei componenti. Vi sono altri metodi chimico-fisici che possono dare indizi importanti per lo stesso scopo, ad es., la determinazione del calore di formazione, che in generale è più forte per i composti ionici e che per l'ossido di zinco è abbastanza elevato.

TABELLA III. - $\text{Co}(\text{OH})_2$.

hkil	I osserv.	I ₁₀ Calcolata				
		u = 0,22	u = 0,25	u = 0,27	u = 0,29	u = 0,33
0001	f	319	264	213	178	95
10 $\bar{1}$ 0	mf	97	97	97	97	97
0002	} fff	522	584	621	644	734
10 $\bar{1}$ 1						
10 $\bar{1}$ 2	ff	631	642	648	652	658
11 $\bar{2}$ 0	f	273	273	273	273	273
0003	—	9	26	44	70	87
11 $\bar{2}$ 1	mf	168	140	113	66	50
20 $\bar{2}$ 0	dd	20	20	40	20	20
10 $\bar{1}$ 3	mf	219	178	135	131	43
20 $\bar{2}$ 1	} mf	137	152	169	171	217
11 $\bar{2}$ 2						
20 $\bar{2}$ 2	mf	150	150	150	14 _L	200
12 $\bar{2}$ 3	m	27	74	124	196	244
10 $\bar{1}$ 4	md	21	29	42	67	171
12 $\bar{3}$ 0	} mf	218	175	157	132	90
20 $\bar{2}$ 3						
12 $\bar{3}$ 1	f	238	269	310	296	330
12 $\bar{3}$ 2	ff	426	432	436	449	456

Dall'ossido di zinco si calcolerebbe per lo zinco-ione un raggio di 0,61 Å, mentre dallo stesso fluoruro si calcolerebbe direttamente un raggio di 0,71 Å.

Ritengo perciò che il diametro dello ione-zinco sia inferiore al valore 0,83 supposto da Goldschmidt e sia probabilmente vicino a 0,70 Å.

come lo conferma la mancanza di isomorfismo dell'idrato di zinco con quelli di magnesio e di ferro.

Che il diametro dello zinco non sia eguale a quello del ferro bivalente ma ne sia inferiore e sia più simile a quello del magnesio, lo si può anche dedurre dall'esame delle celle elementari dei carbonati romboedrici. I romboedri elementari dei carbonati di zinco e di magnesio hanno rispettivamente lati di 5,62 e 5,61 Å ed angoli di 48°,23' e 48°,13' mentre il carbonato di ferro ha un volume molto maggiore, un lato di 5,82 Å ed un angolo 47°,45'. I romboedri dei carbonati di manganese e di calcio hanno dimensioni ancora maggiori e sono rispettivamente caratterizzati dalle costanti 5,84 Å, 47°,45' e 6,34 Å, 46°,6'. Si nota anche nella classe dei carbonati romboedrici una variazione regolare del volume molecolare nell'ordine $Mg < Fe < Cd < Ca$, che è quello dei diametri atomici crescenti. Dal reticolo della smithsonite si dedurrebbe così per l'ione zinco un raggio inferiore a 0,80 Å.

Tra le due classi dei carbonati e degli idrossidi romboedrici vi è una stretta analogia. Escluso lo zinco, tutti i metalli che danno carbonati appartenenti alla classe della calcite, danno idrossidi della classe della brucite. Si può ammettere che la classe isomorfa dei carbonati romboedrici sia limitata dai raggi atomici dei metalli che devono essere compresi tra 0,70 e 1,10 Å. Per gli idrossidi tali limiti si estendono solo da 0,77 a 1,10 Å. Tutti gli idrossidi e carbonati di metalli bivalenti aventi raggi ionici superiori a 1,10 Å hanno simmetria inferiore alla romboedrica (per lo più rombica).

Si viene così a confermare, anche per la classe degli idrossidi, che la causa prima se non unica dell'isomorfismo si deve ricercare nella grandezza dei gruppi isomorfi, che debbono avere dimensioni molto simili e tanto più quanto semplice è la struttura reticolare. Se si presentano talvolta delle apparenti eccezioni a questa regola, composti dello zolfo, dell'iodio, del tellurio ne danno esempi, ciò è dovuto alla presenza di atomi o di ioni polarizzabili o deformabili, che appunto per le deformazioni che subiscono nel reticolo vengono ad avere forma e dimensioni dissimili da altri atomi, coi quali per altre cause si prevedeva l'isomorfismo.

Nella tabella IV e V sono date alcuni costanti caratteristiche dei composti appartenenti alla classe isomorfa degli idrossidi romboedrici. Con v viene indicato il volume molecolare, con d la densità calcolata.

Mentre col variare del diametro dell'ione metallico, varia nello stesso senso regolarmente il lato di base della cella elementare, non si riesce invece a trovare una regola nella variazione del rapporto assiale, che non sembra dipendere soltanto dal diametro dell'ione metallico o

dal suo peso atomico. Appare interessante il confronto degli alogenuri che cristallizzano nella stessa classe della brucite: l'ioduro di piombo e quello di cadmio. Osservando l'intera serie dei composti MX_2 romboidrici, che comprende anche alcuni solfuri, seleniuri e tellururi di metalli tetravalenti si osserva che il rapporto assiale dipende solo approssimativamente dal rapporto dei raggi ionici: $R_m:R_x$. Alcuni idrossidi si scostano leggermente da questa norma: probabilmente ha influenza anche la deformabilità degli ioni metallici.

TABELLA IV.

$M(OH)_2$	R_m	a	c	u	R_m+R_o	R_o	$\frac{D(o-o)}{2}$	v	d
Ni(OH) ₂	0,77	3,07	4,61	0,25	2,12	1,35	1,45	37,6	3,60
Mg(OH) ₂	0,77	3,11	4,74	0,25	2,15	1,32	1,48	39,8	2,43
» ⁽¹⁸⁾	—	—	—	(0,22)	(2,08)	(1,30)	(1,60)	—	—
Co(OH) ₂	0,80	3,19	4,66	0,25	2,18	1,38	1,48	41,1	3,75
Fe(OH) ₂	0,83	3,24	4,47	0,26	2,20	1,37	1,43	40,6	3,65
Mn(OH) ₂	0,90	3,34	4,68	0,26	2,28	1,38	1,48	45,2	3,25
Cd(OH) ₂	1,04	3,46	4,64	0,27	2,36	1,32	1,46	49,0	4,92
Ca(OH) ₂	1,07	3,52	4,93	0,28	4,45	1,37	1,45	52,9	2,31

Il reticolo di questa classe di composti è un reticolo tipico di ioni polarizzabili. Lo denota la struttura stratificata dei cristalli, dovuta alla sovrapposizione di piani di composizione e di densità diverse, essendo il reticolo formato lungo l'asse delle z alternativamente da un piano di soli ioni positivi e da due piani di soli ioni negativi.

TABELLA V.

MX_2	c/a	$R_x:R_m$	MX_2	c/a	$R_x:R_m$
CdI ₂	1,52	2,10	TiTe ₂	1,70	3,17
Ni(OH) ₂	1,50	1,73	TiSe ₂	1,70	2,98
Mg(OH) ₂	1,52	1,79	TiS ₂	1,67	2,72
Co(OH) ₂	1,46	1,69	SnS ₂	1,62	2,35
PIJ ₂	1,47	1,66	ZrS ₂	1,63	2,20
Fe(OH) ₂	1,38	1,65	ZrSe ₂	1,59	2,00
Mn(OH) ₂	1,50	1,50			
Cd(OH) ₂	1,35	1,31			
Ca(OH) ₂	1,40	1,27			

(18) Ponendo per l'idrato di magnesio $u = 0,22$ secondo Aminoff.

Lo sviluppo tabulare dei cristalli e la facile sfaldabilità sono la più evidente conseguenza di questa speciale costituzione interna. Della numerosa serie di composti aventi una composizione corrispondente alla formula AX_2 , soltanto alcuni ioduri, gli idrati descritti ed alcuni solfuri, seleniuri e tellururi di metalli tetravalenti appaiono appartenere con certezza alla classe della brucite, mentre sono numerosissimi i composti che presentano reticolo tipo fluorite o tipo rutilo.

Goldschmidt ⁽¹⁹⁾ fissa i limiti entro cui deve essere compreso il rapporto $R_m:R_x$ per le varie strutture. Deve risultare maggiore di 0,67 per il tipo fluorite, compreso tra 0,67 e 0,45 per una struttura tipo rutilo. Se è compreso tra 0,40 e 0,45 può presentarsi una struttura a reticolo stratificato, od uno dei tipi dell'ossido di silicio.

Gli idrossidi bivalenti e gli ioduri di cadmio e piombo presentano un rapporto $R_m:R_x$ compreso tra 0,47 e 0,79, dovrebbero perciò cristallizzare nelle classi della fluorite o del rutilo. Ciò non avviene perchè l'iodio si comporta come un ione fortemente polarizzabile ed in modo analogo agisce l'ione ossidrile.

Si possono riconoscere gli ioni polarizzati dalla deformazione che subiscono nel reticolo lungo certe direzioni. Essi appaiono avvicinati all'ione avente carica opposta ed allontanati da quello ad egual carica.

Nell'ioduro di cadmio l'atomo di iodio appare contratto verso l'atomo di piombo di circa il 10% del suo raggio. La semidistanza tra due atomi di iodio è nel senso orizzontale e in quello diagonale rispettivamente 2,12 e 2,11 Å, mentre il centro dell'atomo di iodio dista dal punto di tangenza con quello di piombo di soli 1,93 Å.

Consideriamo ora gli idrossidi. Se misuriamo la distanza $R_m + R_o$ tra il centro dell'atomo di ossigeno e quello del metallo, detraiamo da questa distanza la lunghezza R_m del raggio noto del metallo, otteniamo valori compresi tra 1,33 e 1,38, circa coincidenti con la grandezza dell'ione ossigeno bivalente, misurata per altra via. La semidistanza $\frac{D(o-o)}{2}$ invece tra due atomi di ossigeno misurata diagonalmente risulta alquanto superiore, si aggira tra 1,43 e 1,52 Å ed è quindi quasi del 10% maggiore.

È però noto che l'ione ossigeno bivalente (che l'ossigeno sia presente come tale è dimostrato dal valore della sua distanza dal metallo) è poco deformabile. Resterebbe allora nel reticolo lungo una diagonale della cella elementare uno spazio libero entro il quale potrebbe sistemarsi l'atomo di idrogeno supposto, come è probabile, che abbia allo stato di ione un raggio apparente piccolissimo non superiore a 0,2-0,3 Å.

⁽¹⁹⁾ V. M. Goldschmidt, loc. cit.

Controllare mediante il calcolo delle intensità dei fotogrammi la posizione dell'atomo di idrogeno non è possibile perchè questo allo stato di ione non dovrebbe possedere azione diffusiva sui raggi X.

Considerando il volume occupato complessivamente da un atomo di ossigeno e dal corrispondente atomo di idrogeno si vengono a calcolare per l'ossidrile delle dimensioni che corrispondono a quelle di un ione fortemente polarizzato. È per questo che certi idrossidi, pur essendo formati da atomi che presi singolarmente non sono polarizzabili, cristallizzano con un reticolo romboedrico a struttura stratificata, tipica per dei composti formati da ioni polarizzati.

CONCLUSIONI.

1. - Appartengono alla classe isomorfa degli idrossidi romboedrici gli idrossidi dei metalli che posseggono allo stato di ioni bivalenti un raggio compreso tra 0,77 e 1,10 Å. Non è compreso in questa classe lo idrossido di zinco perchè l'ione zinco bivalente possiede un raggio inferiore a 0,77 Å. Sono compresi gli idrossidi di calcio, di cadmio, di nichelio, di magnesio, manganese, ferroso e cobaltoso. Tutti questi idrossidi appartengono alla classe oloedrica del sistema romboedrico (3 Di-3) e posseggono una cella elementare ortorombica definita dalle coordinate degli atomi: $Me^{++} = (0\ 0\ 0)$; $O^{--} = (\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u), (\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ -u)$.

Il parametro u dipende dalla grandezza dell'ione metallico e cresce da 0,25 a 0,28 col variare di questo da 0,77 a 1,06 Å.

2. - Il lato di base della cella elementare degli idrossidi romboedrici aumenta regolarmente coll'aumentare del raggio dell'ione metallico, mentre non si osserva che una relazione molto imperfetta tra il c/a dei cristalli di composizione MX_2 ed il rapporto $R_x:R_m$ degli ioni componenti.

3. - Dalla distanza O—Me si calcola per l'ossigeno un raggio compreso tra 1,33 e 1,38 Å valore che concorda con quello determinato per altra via per l'ione ossigeno bivalente. La semidistanza O—O è maggiore di circa il 10 % di questo valore. Essendo l'ione ossigeno poco deformabile si deve ammettere che l'ione idrogeno che occuperebbe le posizioni $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ v)$ e $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ -v)$ impedisca la tangenza degli atomi di ossigeno. Ammettendo la sfericità degli ioni ossigeno ed idrogeno si calcolerebbe per quest'ultimo un raggio di azione di 0,3-0,4 Å.

4. - Volendo considerare nel reticolo l'ione ossidrile come un'entità unica, esso verrebbe delimitato da una superficie non sferica e posse-

derebbe un raggio onico variante da 1,35 ad 1,50 nelle due direzioni opposte. L'ossidrile avrebbe perciò la forma di un ione fortemente deformabile analoga a quella degli ioni polarizzabili, quali l'iodio, e perciò formerebbe dei reticoli « stratificati » tipici per i composti di ioni polarizzati.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Febbraio 1928.
