

5
NATTA G. E PASSERINI L.

Sugli arseniuri di magnesio e di zinco

ESTRATTO

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

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928-VI.

NATTA G. e PASSERINI L. — Sugli arseniuri di magnesio e di zinco.

I composti binari, del tipo A_2B_3 , tra i metalloidi del 5° gruppo del sistema periodico ed i metalli del 2°, costituiscono una serie di sostanze nel suo insieme poco studiata, di cui alcuni termini sono anche poco conosciuti da un punto di vista strettamente chimico: di nessuno di essi inoltre si conosce la intima costituzione reticolare. Abbiamo intrapreso lo studio di questi composti per determinarne alcune proprietà chimiche o fisiche più salienti, per stabilirne coi metodi röntgenografici la struttura cristallina ed atomica, anche allo scopo di osservare quali relazioni di isomorfismo sussistano tra gli atomi neutri: azoto, fosforo,

arsenico, antimonio nei loro composti binari coi metalli, e quali variazioni morfotropiche porti nel loro reticolo la sostituzione degli atomi che occupano certe posizioni con altri a diverso diametro.

Riuniamo in questa nota solo i risultati ottenuti dallo studio degli arseniuri di magnesio e di zinco, riservandoci di riferire in seguito sull'esame di altri composti di questo tipo e di esporre alcune osservazioni generali sull'intera serie dei composti A_2B_3 .

COSTITUZIONE E STRUTTURA CRISTALLINA DELL'ARSENIURO DI MAGNESIO.

Nulla è indicato nella letteratura su questo composto al di fuori dei vecchi lavori di Parkinson (¹). Questi lo ottenne facendo passare vapori di arsenico su magnesio rovente e determinò l'aumento di peso di quest'ultimo, che all'incirca corrisponde a quanto si calcolerebbe per la formazione di un composto Mg_3As_2 . Noi lo abbiamo preparato per semplice arroventamento, fuori del contatto dell'aria, di una miscela di arsenico e di magnesio puri di Kahlbaum, agendo con un leggero eccesso di arsenico che sublima alla temperatura raggiunta dalla reazione. Il prodotto così ottenuto ha un aspetto grigio metallico, fragile, microcristallino, fonde ad una temperatura di 800°.

Per stabilire la composizione e per assicurarci che, dato il metodo di preparazione, il prodotto, ottenuto non contenga un leggero eccesso di arsenico in soluzione solida nel composto od un difetto di esso perduto per sublimazione, o comunque contenga dell'arsenico o del magnesio incombinati, lo abbiamo analizzato col seguente metodo:

Un grammo circa dell'arseniuro macinato è stato introdotto in un palloncino, posto al riparo dalla luce diretta, collegato da un lato con una tubazione adducente una lenta corrente di idrogeno esente di arsenico, dall'altro con una tubazione connessa con due bottiglie di assorbimento, contenente l'una acido nitrico concentrato, l'altra acido nitrico fumante. Nel palloncino, scacciata l'aria, si è introdotto con un imbuto a rubinetto dell'acqua. Questa reagisce con l'arseniuro di magnesio, svolgendo tutto l'arsenico combinato sotto forma di idrogeno arsenicale che viene completamente trattenuto nelle bottiglie di assorbimento ad acido nitrico. Terminata la reazione e scacciato per riscaldamento l'idrogeno arsenicale disciolto nell'acqua, si è aggiunta a questa del cloruro di ammonio per disciogliere l'idrato di magnesio formatosi. Dalla so-

(¹) *Parkinson*, I. Chem. Soc., 5, 309 (1867).

luzione ammoniacale, filtrata dalle tracce di impurezze presenti, si è precipitato il magnesio, determinato poi come pirofosfato, mentre dalla soluzione nitrica, dopo neutralizzazione con ammoniaca, si è precipitato l'arsenico, determinato poi come piroarseniato di magnesio. Agendo in questo modo, se fossero stati presenti all'arsenico o del magnesio incombinati, sarebbero rimasti nel residuo indisciolto. L'analisi ha fornito:

$$\begin{aligned} 32,76 \% \text{ Mg (32,78 \% teorico per Mg}_3\text{As}_2) \\ 67,33 \% \text{ arsenico (67,22 teorico).} \end{aligned}$$

Riguardo alle proprietà chimiche dell'arseniuro di magnesio è interessante il suo comportamento rispetto alle sostanze organiche contenenti ossidrilili. Cogli alcoli ad esempio, come uno di noi ha già comunicato in altra nota (²), si forma, a seconda delle condizioni di reazione, una miscela di mono e di dialchilarsina o della trialchilarsina. Stiamo ora studiando l'applicazione dell'arseniuro di magnesio alla sintesi di altri composti organici arsenicali.

Abbiamo determinato la densità dell'arseniuro di magnesio con un picnometro a vuoto, a toluolo anidro.

Risulta $D = 3,165$.

Per determinare la struttura cristallina dell'arseniuro di magnesio lo abbiamo esaminato col metodo delle polveri usando la radiazione di un tubo Philips ad elettroni ad anticatodo di rame. Le linee del fotogramma si ordinano facilmente secondo una ipotesi di struttura cubica e si calcola, come lato della cella elementare, $a = 6,10 \text{ \AA}$ ed un volume di questa $226,98 \cdot 10^{-24} \text{ cmc}$. Ammettendo che la cella contenga 2 molecole si calcola per la densità un valore che è in accordo, per quanto leggermente superiore, alla densità misurata sperimentalmente. Difatti ponendo 1,66 come peso assoluto dell'atomo di idrogeno si ha una densità calcolata $d = 3,26$.

Nella tabella n. 1 sono indicati i seni degli angoli di riflessione del fotogramma delle polveri, le intensità osservate, le distanze reticolari, gli indici delle faccie che hanno dato riflessioni, ed il lato a della cella elementare calcolato secondo la formula $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Non essendosi introdotta la correzione per gli spostamenti delle linee dovuti al diametro ed all'opacità del preparato, si deve assumere, come abbiamo fatto, come valore effettivo di a il valore limite di questo per θ tendenti a 180° .

(²) *G. Natta*, Giorn. di Chim. Ind. e Appl., **8**, 367 (1926).

TABELLA N. I. - As_2Mg_3 .

h k l	λ	Sen $\theta/2$	d	a	I. oss.	I. calc.	
1 1 1	β	0,207	3,351	5,80	md		
1 1 1	α	0,229	3,357	5,81	mf	81	
2 0 2	β	0,334	2,082	5,89	md		
2 0 2	α	0,368	2,091	5,92	f	173	
1 3 1	α	0,428	1,796	5,96	f	126	
2 2 2	α	0,448	1,719	5,96	dd	9	
4 0 0	α	0,511	1,507	6,02	md	63	
3 3 1	α	0,560	1,375	5,99	mf	96	
2 2 4	α	0,627	1,228	6,02	f	204	
1 5 1	α	0,662	1,162	6,05	md	81	
3 5 1	α	0,748	1,029	6,09	mf	142	
2 6 0	α	0,800	0,962	6,09	mf	158	
3 3 5	α	0,828	0,929	6,10	d	64	
5 5 1	}	α	0,900	0,855	6,10	md	{
7 1 1							

STRUTTURA CRISTALLINA DELL'ARSENIO DI ZINCO As_2Zn_3 .

L'intero sistema zinco-arsenico è stato studiato da Heike⁽³⁾ che oltre al composto As_2Zn_3 , già osservato da altri sperimentatori, ha stabilito l'esistenza di un altro composto, As_2Zn . Di tali composti era sinora incerta anche la forma cristallina. Il composto As_2Zn_3 è descritto come dimorfo, con un punto di trasformazione a 671° , capace di cristallizzare a seconda delle condizioni in ottaedri o in sottili aghi.

Noi abbiamo preparato l'arseniuro di zinco per sintesi diretta, riscaldando rapidamente sino ad 800° fuori del contatto dell'aria una miscela delle quantità teoriche di zinco ed arsenico Kahlbaum. Il prodotto, costituito da una massa fusa compatta, fragile, a frattura concoide, polverizzato finemente è stato esaminato con il metodo delle polveri usando sempre le radiazioni $K\alpha$ e $K\beta$ di un anticatodo di rame di un tubo Philips ad elettroni. I fotogrammi, di una nettezza non comune, contengono, oltre ad un certo numero di linee prodotte dalla radiazione $K\alpha$, anche alcune linee $K\beta$ abbastanza spiccate.

(³) Heike, Zeit. anorg. Chem., 118, 264 (1921).

Abbiamo potuto fare anche alcune microfotometrie dei fotogrammi delle polveri, col nostro microfotometro di Kipp e Zonen; una di esse è riprodotta in fig. 1.

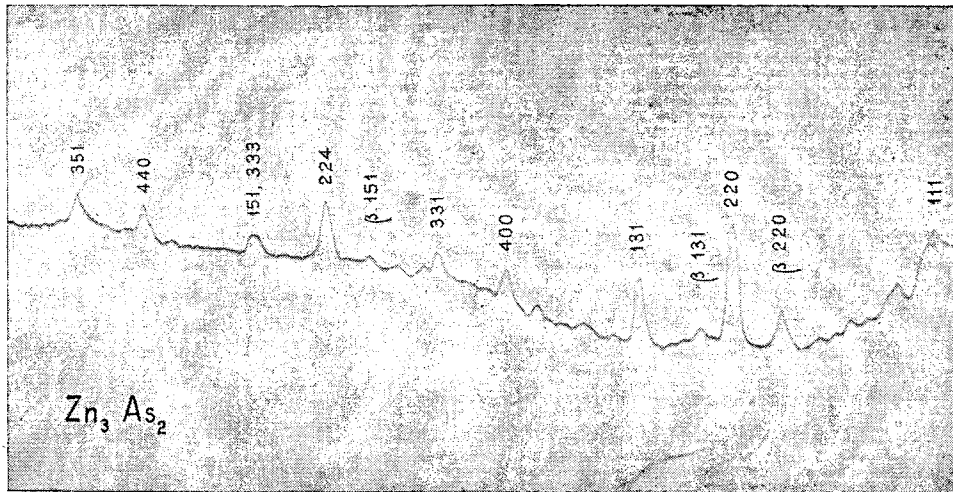


Fig. 1.

TABELLA N. 2. - As_2Zn_3 .

h k l	λ	Sen $\theta/2$	d	a	Intensità fotometrate	Intensità calcolate
1 1 1	α	0,240	3,210	5,43	115	81
2 0 0	-	—	—	—	—	7
2 2 0	β	0,345	2,005	5,66	93	—
2 2 0	α	0,384	2,005	5,66	278	413
1 3 1	β	0,406	1,712	5,68	47	—
1 3 1	α	0,448	1,719	5,70	150	126
2 2 2	-	—	—	—	—	5
4 0 0	α	0,537	1,434	5,74	85	146
3 3 1	α	0,582	1,322	5,76	70	96
1 5 1	β	0,624	1,113	5,77	37	—
2 2 4	α	0,653	1,178	5,77	142	478
3 3 3	α	0,692	1,112	5,77	49	81
1 5 1						27
4 4 0	α	0,751	1,025	5,78	89	206
3 5 1	α	0,783	0,983	5,81	80	142
2 6 0	α	0,836	0,921	5,82	mf	369

Nella tabella n. 2 sono indicati i valori ottenuti dal calcolo dei fotogrammi. Le linee di questi si ordinano secondo una ipotesi di struttura cubica. Si calcola un lato della cella elementare (valore limite per θ tendenti a 180°) di $5,81 \text{ \AA}$. Il volume di questa risulta $196,12 \cdot 10^{-24} \text{ cmc}$. La densità calcolata, supponendo che la cella elementare contenga due molecole risulta 5,854.

Per conferma abbiamo determinato la densità direttamente usando un picnometro a toluolo anidro e scacciando sotto forte aspirazione i gas occlusi. Risulta $d = 5,578$.

La densità röntgenografica risulta un po' superiore a quella sperimentale, come si osserva nella maggioranza dei casi.

Un nuovo tipo di struttura reticolare.

Nessuna struttura nota possiede un reticolo cristallino che contenga due molecole A_2B_3 nella cella elementare. La struttura degli arseniuri dei metalli bivalenti zinco e magnesio dovrebbe perciò essere una struttura nuova.

Si conosce soltanto un tipo di struttura che si potrebbe avvicinare a quella degli arseniuri ed è precisamente quella attribuita da Bozorth alle modificazioni cubiche dell'anidride arseniosa e antimoniosa ed estesa da Goldschmidt⁽⁴⁾ ad alcuni sesquiossidi del gruppo delle terre rare. Ma la cella elementare dell'anidride arseniosa contiene 16 molecole As_2O_3 ed ha un lato all'incirca doppio di quello che noi osserviamo per gli arseniuri. Nessuna linea appare nei fotogrammi di questi che non sia ordinabile per una cella semplice e perciò nessuna ragione ci induce ad un raddoppiamento della cella elementare, necessario per rendere strutturalmente paragonabili gli arseniuri all'anidride arseniosa.

Abbiamo anche fotografato per verifica la modificazione cubica dell'anidride arseniosa con il metodo delle polveri. I fotogrammi presentano, a differenza di quelli degli arseniuri, un elevato numero di linee, ordinabili soltanto secondo le ipotesi di Bozorth, almeno per quanto riguarda le dimensioni della cella elementare.

Per determinare il gruppo spaziale ed il reticolo degli arseniuri abbiamo discusso tutti i casi cristallograficamente possibili e ne abbiamo esaminato la compatibilità colla intensità delle linee osservate sperimentalmente.

Per il calcolo delle intensità teoriche abbiamo usato la formula semplificata:

⁽⁴⁾ *Goldschmidt, Bart e Lunde, Skrifter Norske Vidensk. Akad.*, 7 (1925).

$$I = \frac{n}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} S^2$$

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

essendo N_s il numero atomico dell'atomo s -esimo, x_s, y_s, z_s , le sue coordinate; n il numero dei piani cooperanti alla riflessione esaminata.

Già da un semplice esame dei fotogrammi si osserva che producono riflessioni soltanto le faccie i cui indici sono o tutti pari o tutti dispari. Questa constatazione ci permette già di ridurre fortemente le possibilità di struttura. Si osserva poi che a parità di piani cooperanti, presentano maggiore intensità le linee a indici tutti pari. Da queste limitazioni non viene esclusa la struttura seguente, che supponendo gli atomi costituenti non ionici, può anche essere compatibile con le loro dimensioni geometriche:

$$\text{Me} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right); \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right); \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) \\ \left(0 0 \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} 0 0\right); \left(0 \frac{1}{2} 0\right).$$

$$\text{As} = (u \ u \ u); (-u \ -u \ u); (-u \ u \ -u); (u \ -u \ -u).$$

Supponendo il parametro u , che definisce la posizione dell'arsenico, eguale ad $\frac{1}{4}$, gli atomi di arsenico verrebbero a cadere al centro degli otto cubetti di lato $\frac{a}{2}$, occupandone 4 tetraedricamente.

Per tale valore di u sono state calcolate le intensità per gli arseniuri di magnesio e zinco. I valori ottenuti, che accordano con buona approssimazione con le intensità osservate o microfotometrate, sono riportati nell'ultima colonna delle tabelle n. 1 e 2.

Viene così confermata la struttura supposta che si presta ad alcune considerazioni. Innanzi tutto la distanza Me-Me risulta per l'arseniuro di zinco e per quello di magnesio rispettivamente 2,90 e 3,05 Å. Quella Zn-As 2,52, quella Mg-As 2,64. La distanza As-As risulta, 4,11 per l'arseniuro di zinco 4,31 per quello di magnesio.

Si calcolerebbe dalla distanza Me-Me un raggio atomico per lo zinco 1,45 e per il magnesio 1,525 Å, valori che all'incirca corrispondono a quelli degli atomi neutri zinco e magnesio, quali si calcolano dai reticoli dei metalli (1,33 e 1,62 Å.)

Dalla distanza Me-As, ponendo 1,33 e 1,62 come raggi dello zinco e del magnesio, si calcola per il diametro atomico dell'arsenico, rispettivamente 1,19 e 1,02 Å, valori vicini a quello dell'atomo neutro dell'arsenico (1,16 Å secondo Goldschmidt).

La struttura degli arseniuri appare perciò una struttura non ionica e presenta qualche analogia con quella della blenda, nel cui reticolo

gli atomi di zolfo occupano la posizione occupata, nel reticolo degli arseniuri, dagli atomi di arsenico.

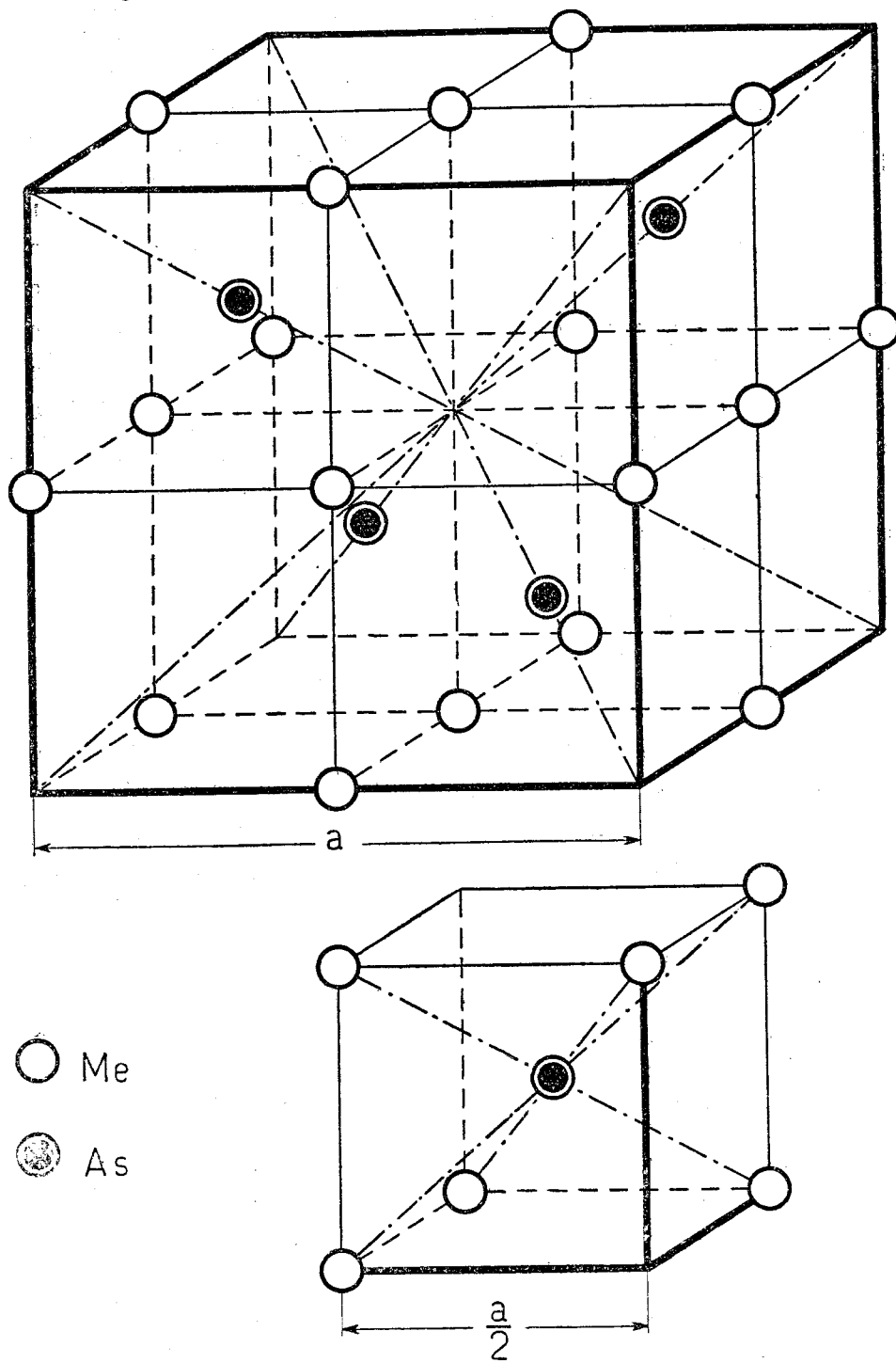


Fig. 2.

Riguardo all'ordine di coordinazione degli atomi di metallo rispetto a quelli del metalloide, si osserva che ogni atomo di arsenico è equidistante da sei atomi di metallo, che occupano sei degli otto vertici di un cubetto $\frac{a}{2}$, nel cui centro sta l'arsenico.

Ogni atomo di arsenico d'altro lato è equidistante di $\sqrt{2} \frac{a}{2}$ da dodici atomi di arsenico, mentre ogni atomo di metallo equidista di $\frac{a}{2}$ da quattro atomi equivalenti complanari e d'altra parte è centro di un cubetto di lato $\frac{a}{2}$ di cui 4 vertici sono tetraedricamente occupati da atomi di arsenico, che perciò equidistano di $\frac{\sqrt{3}}{2}$ del metallo.

Questo tipo di struttura è nuovo e la figura n. 2 ne rappresenta la cella elementare.

CALORE DI FORMAZIONE DELL'ARSENIURO DI ZINCO.

Dall'analisi röntgenografica, come si è già accennato, la struttura degli arseniuri apparirebbe non ionica. Questo non ci meraviglia in quanto altri composti (ad es. la blenda) dello zinco con elementi a debole carattere elettropositivo, presentano pure struttura non ionica. Ma una conferma diretta di questa ipotesi non si può avere che in base al calore di formazione: poichè la formazione di composti tra atomi neutri è in generale accompagnata da variazioni termiche meno forti che quando la combinazione è unita ad uno scambio di elettroni tra gli atomi.

Non essendo facile sperimentalmente determinare direttamente il calore di formazione dell'arseniuro di zinco lo abbiamo determinato indirettamente, misurando il calore di dissoluzione in acido cloridrico diluito. A tale scopo abbiamo usato come calorimetro un vaso di Dewar argentato coperto superiormente in modo da evitare l'azione della luce sull'idrogeno arsenicale svolgentesi nella reazione. Determinato sperimentalmente l'equivalente in acqua del calorimetro e dell'acido (che si è sempre impiegato di egual concentrazione) sciogliendo dello zinco metallico purissimo (ponendo 34,21 come calore di formazione del cloruro di zinco in soluzione da acido cloridrico e metallo) abbiamo successivamente osservato il calore sviluppato nella dissoluzione dell'arseniuro di zinco e lo abbiamo corretto pel raffreddamento usando il metodo dei minimi quadrati.

Risulta come media di due determinazioni $130,95 \pm 0,05$ (min. 130,5 max. 131,4), che corretta dal calore di dissoluzione dell'idrogeno arsenicale nell'acido diventa 128,75 calorie grammo (max. 128,9, min. 128,6).

Per la legge di Hess il calore molecolare di dissoluzione Q dell'arseniuro di zinco in acido cloridrico diluito è legato al calore molecolare di formazione X di questo, a quello P dell'idrogeno arsenicalee dal calore P_1 , di dissoluzione dello zinco in acido cloridrico diluito dalla seguente relazione: $Q = 2P + 3P_1 - X + s$, dove s è il calore di dissoluzione dell'idrogeno

arsenicale rimasto disciolto nell'acido. Per P si è assunto — 44,2 cal. per grammomolecola ⁽⁵⁾, per P₁ 34,21 ⁽⁶⁾.

Si calcola per X come indice di varie determinazioni 30,3.

Il calore di formazione dell'arseniuro di zinco risulta abbastanza piccolo (specialmente se si considera che la blenda pur contenendo nella molecola un solo atomo di zinco, ha un calore molecolare di formazione di 43,0 cal.), quindi viene confermata l'ipotesi, affermata dai risultati dell'analisi röntgenografica, che il composto As₂Zn₃ non sia ionico.

CONCLUSIONI.

1. Sono state determinate alcune proprietà chimiche e chimico-fisiche degli arseniuri di magnesio e di zinco: As₂Zn₃ e As₂Mg₃, preparati per sintesi diretta dagli elementi. Il primo ha una densità sperimentale 5,578, il secondo 3,165 ed una temperatura di fusione 800°.

2. Gli arseniuri di zinco e di magnesio sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri e l'intensità delle linee è stata microfotometrata. Hanno entrambi reticolo cubico, contenente nella cella elementare due molecole As₂Me₃. L'arseniuro di zinco ha una cella elementare di lato $a = 5,81 \text{ \AA}$ ed una densità calcolata 5,854, quello di magnesio ha una cella di lato $a = 6,10 \text{ \AA}$ ed una densità 3,26.

3. La disposizione degli atomi nel reticolo degli arseniuri rappresenta un nuovo tipo di struttura reticolare ed è definita dalle coordinate:

$$\begin{aligned} \text{As} &= \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right) \\ \text{Me} &= \left(\frac{1}{2} 0 0\right); \left(0 \frac{1}{2} 0\right); \left(0 0 \frac{1}{2}\right) \\ &\quad \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right). \end{aligned}$$

4. La distanza Mg-Mg risulta 3,05, quella Zn-Zn 2,90, quella As-As 2,52, quella As-Mg 2,64, mentre la distanza As-As risulta in un caso 4,11, nell'altro 4,31 Å. Si calcola come raggi atomici dei componenti: RAs = 1,19 — 1,02 RMg = 1,52, RZn = 1,45 Å in accordo coi valori noti per gli atomi neutri.

5. Dall'analisi röntgenografica la struttura degli arseniuri risulta non ionica. Questo è confermato dal basso calore di formazione degli arseniuri. Quello dell'arseniuro di zinco è stato determinato sperimentalmente e risulta 30,3 calorie per grammomolecola.

⁽⁵⁾ Ogier. Ann. Chim. Phys. (5) 20, 18 (1880). ⁽⁶⁾ Thomsen. Thermochem. Unter., 3, 276.