

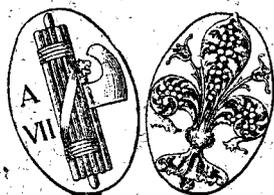
120

GIULIO NATTA

L'acqua nei reticoli cristallini

ESTRATTO

dagli ATTI DEL III CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA PURA ED APPLICATA
Firenze e Toscana, Maggio 1929. - VII



ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

Via IV Novembre, 154

ROMA

GIULIO NATTA

Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico - Milano

L'acqua nei reticoli cristallini.

La maggior parte degli sperimentatori moderni, che si sono valse dei metodi röntgenografici per determinare la intima struttura delle sostanze cristalline, si è in genere limitata, nelle prime applicazioni di questi metodi, a studi prettamente cristallografici od al puro esame della geometria reticolare, trascurando completamente o quasi tutti quegli importanti problemi chimici che si riconnettono alla intima struttura dei solidi.

Dopo questo primo periodo di ricerche della struttura degli elementi e dei composti più semplici, che ha fruttato in pochi anni una enorme produzione scientifica, gli sperimentatori, affinate le possibilità di indagine, hanno in seguito intrapreso lo studio di composti via via più complessi e affrontato problemi più interessanti, anche dal punto di vista chimico.

Dal vasto materiale raccolto si sono già potute trarre delle deduzioni importanti per la risoluzione di tutti quei problemi che hanno relazione con le grandezze geometriche degli atomi o degli ioni o con la loro distribuzione relativa nei reticoli dei cristalli.

Sono state enunciate delle leggi sull'isomorfismo, sul polimorfismo, sulla morfotropia (1) si sono trovate delle relazioni tra i diametri atomici e ionici ed alcune importanti proprietà fisiche e chimiche e tra l'altro con l'attitudine a fornire complessi (2). Per questi ultimi l'analisi röntgenografica ha portato la migliore delle conferme alle teorie di Werner. Difatti se si identificano nei reticoli le valenze secondarie ai segmenti che uniscono i centri degli ioni coordinati a quello dell'atomo coordinante le previsioni di Werner per quel che riguarda la costituzione geometrica dei complessi appaiono confermate.

Nel campo degli idrati invece i metodi röntgenografici non hanno sinora fornito risultati così soddisfacenti come in quello dei complessi. Mentre nu-

(1) V. M. Goldschmidt, *Geoch. Verteilungsgesetze d. Elem.* Norske Vid. Akad. Oslo, VII (1926); VIII (1927); *Berichte*, 60, 1263 (1927).

(2) E. Cuy, *Journ. Am. Chem. Soc.* 49, 201 (1927); V. M. Goldschmidt, loc. cit.

merosi risultano i complessi cianici, cloroplatinici, clorostannici, gli ammoniacati, ecc. che sono stati oggetto di studio fruttuoso, non altrettanto è avvenuto per gli idrati. Relativamente pochi sono gli idrati studiati e per essi raramente si è potuto coi raggi X stabilire la posizione dell'acqua nel reticolo, soprattutto a causa del basso numero atomico dell'ossigeno, che rende in molti casi lieve il contributo di questo elemento alle intensità delle singole riflessioni röntgenografiche. I lavori più interessanti, come quelli sugli acidi stannici (3) e sulle zeoliti, non trattano che quell'acqua, dall'Hüttig (4) chiamata vagabonda, la cui perdita non altera il reticolo cristallino. Eguale comportamento presenta l'acqua combinata nell'idrossido cobaltico (5), che può essere completamente eliminata, trasformandosi l'idrossido nell'ossido, senza che si osservi un cambiamento nell'ordine e nella posizione delle linee dei fotogrammi.

Diversa e più complessa è la disidratazione dell'idrossido di alluminio, (6) e dell'idrossido ferrico durante la quale si osservano delle notevoli modificazioni nella struttura cristallina.

Ma non è stata ancora determinata per nessuno di questi composti la posizione dell'acqua nel reticolo e nemmeno per gli altri idrati, quali gli allumi, la cui struttura è stata studiata coi raggi X da numerosi sperimentatori (7). Soltanto per il cloruro di litio monoidrato è stata determinata recentemente la posizione che occupa l'unica molecola d'acqua nella cella elementare (8).

D'altro lato la generalizzazione delle teorie svolte sui complessi amminici, cianici, ecc. all'acqua di cristallizzazione degli idrati presenta certe difficoltà. Mentre gran numero di ammoniacati, complessi cianici, ecc. sembrano rappresentare dei tipi ben definiti, con un numero di coordinazione che si mantiene invariato per delle larghissime serie di composti di uno stesso elemento, lo stesso non può dirsi avvenga in modo così evidente per l'acqua di cristallizzazione. Abbiamo numerosi sali che possono cristallizzare con quantità variabilissime di acqua (ad es. il cloruro manganoso con 2, 4, 6, il solfato di magnesio con 4, 5, 6, 7 molecole di acqua, ecc.), numerosi altri

(3) E. Posnjak, Journ. Physik. Chem. 30, 1073 (1926); R. Forster, Phys. Zeitschr, 28, 151 (1927).

(4) G. F. Hüttig, Fortschritte d. Chem. Phys. u. physik. Chem., 18, 1 (1924).

(5) G. Natta e M. Strada, Gazzetta Chim. It., 58, 419 (1928).

(6) N. Parravano e V. Montoro, Rend. R. Accad. Lincei, VII, 6^a, 885 (1928); G. F. Hüttig e E. von Wittergenstein, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem., 171, 323 (1928).

(7) Le possibili disposizioni delle molecole di acqua negli allumi sono state discusse da L. Vegard (Ann. Phys. 85, 1152, 1923) ma non sono state controllate in base al calcolo del fattore di struttura e delle intensità röntgenografiche.

(8) S. B. Hendricks, Zeitschr, Kryst., 66, 297 (1927).

con un numero frazionario ($1/2$ e $5/2$ per il cloruro di calcio, $8/3$ per il solfato di cadmio), o elevatissimo (ad es. 9, 10, 12, 14, 15, 18, 24 molecole, ecc.), il cui numero non sembra legato ad alcuna causa prevedibile. Solo la possibilità di sostituire con molecole di acqua in certi complessi delle molecole di ammoniaca (come ad es. in modo parziale o anche totale in certi complessi cobaltici) o di cianogeno (negli acqueo-ferrocianuri) dimostra che una stretta analogia può sussistere tra ammoniacati, complessi cianici ed idrati. Anche altre analogie di comportamento si riscontrano tra certi tipi di idrati che possono contenere quantità di acqua variabili con continuità (ad es. gli idrati dell'ossido stannico, di quello silicico, tungstico, molibdico, ecc.) e certi ammoniacati, come quelli dell'ioduro di argento e di quello di magnesio che presentano una tensione di vapore di ammoniaca variabile in modo continuo a seconda della composizione.

Limitandoci ora al caso di idrati di composizione ben definita resta ancora di chiarire come nei composti contenenti acqua di cristallizzazione questa si disponga nei reticoli; se le molecole del composto anidro mantengono la loro unità strutturale nel reticolo degli idrati e attorno ad esse si disponga l'acqua di cristallizzazione, oppure se l'introduzione di molecole di acqua alteri totalmente la distribuzione primitiva degli ioni, come avviene per certi ammoniacati, disponendosi le molecole d'acqua attorno ad un atomo o ad un ione coordinante.

Idrati a numero di coordinazione 8.

I risultati dell'esame coi raggi X dell'idrossido (9) e del perossido di stronzio ottoidrato confermano l'analogie che sussistono tra idrati e complessi in genere ed in particolare tra ammoniacati ed idrati.

Come in complessi cobaltiamminici le sei molecole di ammoniaca circondano l'atomo di cobalto e sono da questo equidistanti, occupando i vertici di un ottaedro regolare nel cui centro sta il metallo coordinante, così nell'idrossido e nel perossido di stronzio ottoidrati le otto molecole di acqua circondano l'atomo di stronzio e sono da questo equidistanti occupando gli otto vertici di un prisma rettangolo a base quadrata nel cui centro sta il metallo.

La cella elementare dell'idrossido di stronzio ottoidrato presenta infatti una cella elementare, avente un lato di 6,41 Å, un'altezza $c=5,807$ Å, un $c/a=0,906$, e contiene una molecola $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

(9) G. Natta, Gazz. Chim. Ital., 58, 870 (1928).

Dal calcolo del fattore di struttura la posizione degli atomi nella cella risulta definita dalle seguenti coordinate.

Sr⁺⁺: (000)
 Ossigeno dell'ossidrilite: (1/2 0 0) (0 1/2 0)

Ossigeno dell'acqua di cristallizzazione:

(u u v) (u -u v) (-u u v) (-u -u v)
 (u u -v) (u -u -v) (-u u -v) (-u -u -v)

dove u possiede un valore vicino a 0,25 e v vicino a 0,29-0,30.

Dimensioni reticolari molto simili presenta il perossido di stronzio ottoidrato, composto che ho studiato coi metodi röntgenografici ma di cui non ho ancora pubblicato i risultati relativi.

Ho esaminato col metodo delle polveri il perossido ottenuto per precipitazione da una soluzione di idrossido di stronzio con acqua ossigenata.

Mi limito a riportare i risultati che qui più ci interessano, riservandomi di riferire in altra sede i calcoli relativi. Il perossido di stronzio ottoidrato presenta una struttura tetragonale con un rapporto assiale $c/a = 0,88$, ha una cella elementare, contenente una molecola $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, avente un lato di base di 6,32 Å ed una altezza $c = 5,56$ Å. Il volume della cella elementare del perossido ($222 \cdot 10^{-24}$ cc.) risulta così leggermente inferiore a quello dell'idrossido di stronzio ottoidrato ($238 \cdot 10^{-24}$ cc.) come era prevedibile per le maggiori dimensioni dei due ossidrili dell'idrossido rispetto agli atomi di ossigeno del perossido.

Malgrado la notevole analogia nelle dimensioni della cella i fotogrammi dei due prodotti presentano notevoli differenze che sono da ricercarsi nella posizione dei due ossigeni del perossido, diversa da quella degli ossigeni dell'idrossido e in una leggera variazione dei parametri che definiscono la posizione delle otto molecole di acqua di cristallizzazione.

Dal calcolo del fattore di struttura si ritroverebbero migliori accordi tra intensità osservate e calcolate per una posizione dell'ossigeno del perossido definita dalle coordinate:

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

La posizione dell'ione stronzio rimane come nell'idrossido ed anche le 8 molecole di acqua del perossido risultano equidistanti dal metallo e disposte sui vertici di un prisma a base quadrata di cui l'ione stronzio occupa

il centro. I parametri u e v che definiscono esattamente nella cella la posizione dell'ossigeno risulterebbero in base ai primi calcoli leggermente diversi dai valori determinati per l'idrossido di stronzio ottoidrato.

In fig. 1 sono rappresentate schematicamente le celle elementari dell'idrossido e del perossido di stronzio ottoidrati.

Ho pure iniziato l'esame dell'ossicloruro di zirconio ottoidrato $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, che sembra presentare una analoga struttura tetragonale.

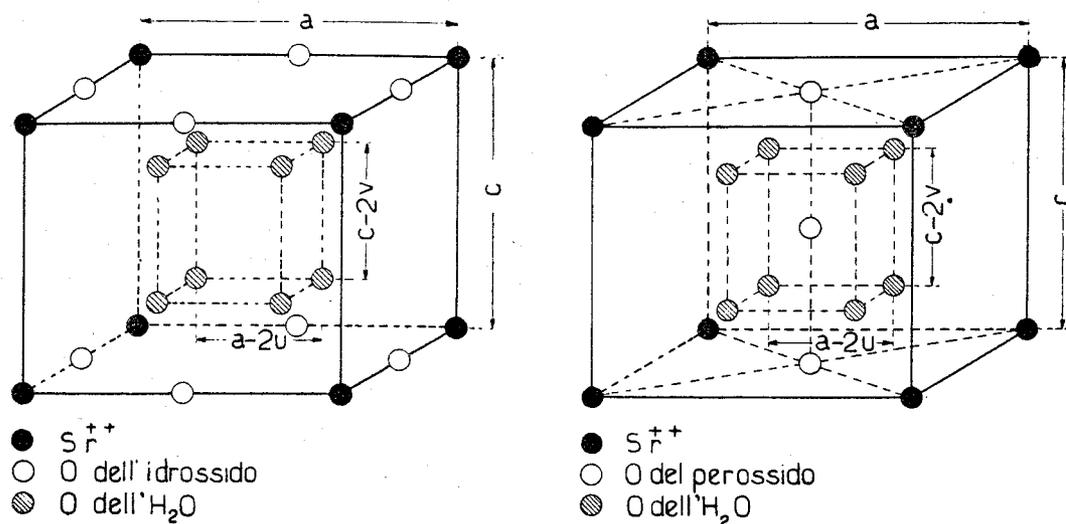


FIG. 1. - Celle elementari dell'idrossido e del perossido di stronzio ottoidrati.

Interessante è risultato l'esame del solfato di berillio tetraidrato per il quale ho trovato una struttura tetragonale ed una cella elementare di dimensioni simili a quella degli ottoidrati precedentemente descritti, contenente una sola molecola $BeSO_4 \cdot 4H_2O$.

Questa analogia non è puramente casuale perchè si può ritenere che anche in questo composto sia presente un numero di coordinazione otto, risultando l'atomo metallico nel reticolo circondato da otto atomi di ossigeno, quattro appartenenti all'acqua di cristallizzazione e gli altri quattro all'ione solforico.

Dall'esame coi raggi X, con il metodo di Laue, del cristallo rotante e delle polveri, risulta che il solfato di berillio tetraidrato presenta un lato della cella elementare di 5,62 Å ed un rapporto assiale c/a 0,946. La densità calcolata per una cella contenente una sola molecola risulta 1,754 mentre quella sperimentale è solo leggermente inferiore 1,725. Tale cella elementare, che ho confermato in base al calcolo delle lunghezze d'onda

dei fotogrammi di Laue risulta approssimativamente eguale alla quarta parte della cella determinata da R. Fricke e L. Havestadt (10).

Discuteremo in altra sede i risultati che fornisce il laborioso calcolo del fattore di struttura per definire la esatta posizione degli atomi nella cella elementare.

**Dimensioni dell'ione ossigeno bivalente, dell'ossidrile
e dell'acqua di cristallizzazione.**

Le strutture reticolari dell'ossido e del perossido di stronzio ottoidrati si prestano, come ora vedremo, ad alcune interessanti osservazioni, oltre che per quel che riguarda la costituzione degli idrati in genere, anche per i diametri atomici riscontrati per l'ione ossigeno bivalente e per i volumi reticolari direttamente calcolabili per l'acqua di cristallizzazione e per l'ione ossidrile.

Per l'idrossido di stronzio ottoidrato in base alle dimensioni reticolari ed alla struttura precedentemente descritta la distanza tra il centro dell'atomo di stronzio e quelli dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione risulta di 3,17 Å, mentre la distanza tra quello e l'ossigeno dell'ossidrile è di 3,18 Å. Le distanze Sr-O risultano così superiori di circa il 20% di quella che è la somma dei diametri atomici degli ioni ossigeno e stronzio bivalenti. La minima distanza invece tra i centri degli ossigeni dell'acqua è (supponendo $u=0,29$) di 2,66 Å, cioè circa il doppio del raggio dell'ione ossigeno bivalente, che secondo Goldschmidt è di 1,32 Å, ed è eguale esattamente alla minima distanza riscontrata tra i centri degli atomi di ossigeno dei due ossidrili nelle celle degli idrossidi dei metalli bivalenti (10). Soltanto leggermente inferiore e precisamente di 2,50 Å è la distanza tra i centri dell'ossigeno dell'ossidrile e quello dell'acqua.

Anche per l'acqua di cristallizzazione si viene così a ritrovare come diametro dell'ione ossigeno bivalente un valore che è praticamente eguale a quello che il fisico Vasastjerna ha calcolato per altra via (11).

L'importanza di questa conferma diretta delle dimensioni dell'ione ossigeno bivalente risulta notevole, soprattutto se si considera che il raggio

(10) R. Fricke e L. Havestadt, (Zeitschr. f. anorg. allg. Chem., 170, 35, 1928) determinano per il solfato di berillio tetraidrato una cella avente un lato di base $a=8,03$ Å ed un'altezza $c=10,75$ Å, contenente quattro molecole. Tale cella risulta quadrupla di quella descritta dall'A., che ha un lato di base eguale ad $a/\sqrt{2}$ ed un'altezza metà.

(11) J. A. Wasastjerna, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I, 38, 22 (1923).

ionico dell'ossigeno è stato assunto da Goldschmidt (12), da noi (13) e da altri sperimentatori come base per la determinazione dei raggi di molti altri ioni.

I dati dell'analisi röntgenografica ci permettono anche di determinare il volume occupato da una molecola di acqua di cristallizzazione, detraendo dal volume totale della cella il volume parziale degli altri componenti. Sebbene il volume totale non sia mai eguale ma in genere superiore alla somma dei volumi dei singoli atomi od ioni costituenti, si può ammettere con sufficiente approssimazione nel caso specifico del composto $\text{Sr}(\text{HO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, il cui volume è per la massima parte dovuto alle molecole di acqua di cristallizzazione, che queste occupino complessivamente un volume poco diverso da quello che si calcolerebbe detraendo dal volume totale della cella elementare quello dei due ossidrilici, come lo si può calcolare da altri composti la cui struttura è nota con sicurezza, e quello dello stronzio bivalente, come lo si può dedurre dal suo diametro ionico.

Ho supposto che nell'idrossido di stronzio ottoidrato l'ossidrilico mantenga lo stesso volume che risulta dagli idrossidi romboedrici di metalli bivalenti (14), detraendo dal volume della loro cella elementare il volume dell'atomo metallico dedotto dal diametro ionico, determinato röntgenograficamente.

Risultando un volume dell'idrossile di $15,8 \cdot 10^{-24}$ cc. per l'idrossido di nichelio, di 16,3 per quello di calcio, di 16,5 per quello di ferro, 17,1 per quello di cobalto, 17,0 per quello di cadmio, 17,7 per quello di manganese, ho considerato il valore medio di $16,75 \cdot 10^{-24}$ cc. Per l'ione stronzio bivalente ho considerato un volume di $8,6 \cdot 10^{-24}$ cc. che è quello di una sfera avente un diametro di 2,54 Å. Essendo il volume totale della cella elementare dell'idrossido di stronzio ottoidrato di $231 \cdot 10^{-24}$ cc. rimane per le otto molecole di acqua di cristallizzazione un volume residuo di $189 \cdot 10^{-24}$ cc. che corrisponde ad un volume di $23,6 \cdot 10^{-24}$ cc. per ogni molecola di acqua ed ad un volume di 14,2 cc. per grammimolecola. Questo valore è molto vicino a quello medio calcolato recentemente con metodi non röntgenografici da E. Moles (15) per gli idrati di numerosi cloruri, solfati, nitrati, nitriti, per i quali il volume medio dell'acqua si aggirerebbe su 14,6 cc. ed a quelli indicati da W. Klemm e L. Klemm (14-15 cc.) e da E. Birk e W. Biltz (14,5) sebbene questi (16) ed altri autori in alcuni casi, trovino valori molto diversi che sono

(12) V. M. Goldschmidt, loc. cit.

(13) G. Natta e L. Passerini, Gazz. Chim. Ital., 59, 129 (1929).

(14) G. Natta, Gazz. Chim. Ital., 58, 344 (1928); Rend. R. Istit. Lombardo Scienze e Lettere, 61, 6° (1928).

(15) E. Moles, Annales Soc. Espaniola Fis. Quim., 23, 557 (1925).

(16) W. Klemm e L. Klemm, Liebigs Annalen, 453, 279 (1926); E. Birk e W. Biltz, Zeitsch. f. anorg. allg. Chem., 150, 20 (1925).

probabilmente dovuti alla minore esattezza dei loro metodi. Per esempio recentemente W. Biltz (17) per la prima molecola di acqua del gesso trova un volume di soli 11,6 cc. e lo stesso Moles su citato trova per l'acqua di idratazione degli anioni dei valori anche più piccoli.

Risultati identici per quel che riguarda il volume occupato alla temperatura ordinaria dall'acqua di cristallizzazione si hanno dalle dimensioni reticolari del perossido di stronzio ottoidrato ($\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Dal volume della cella elementare $222 \cdot 10^{-24}$ cc., detraendo il volume occupato da una molecola di ossido di stronzio (considerata come la quarta parte della cella elementare dell'ossido di stronzio cubico avente 5,10 Å di lato) (18) ed il volume piccolissimo di un atomo di ossigeno non ionico (19), rimane per le otto molecole di acqua di cristallizzazione un volume complessivo di $187 \cdot 10^{-24}$ cc., che quasi esattamente corrisponde a quello precedentemente calcolato per l'idrossido di stronzio ottoidrato. Il volume occupato da una molecola di acqua risulta in questo caso di $23,4 \cdot 10^{-24}$.

Idrati a composizione variabile.

Gli idrati precedentemente descritti posseggono una composizione ben definita ed una struttura cristallina, caratteristica per ogni idrato, che dipende soprattutto dal numero delle molecole di acqua coordinate. La disidratazione anche parziale porta alla distruzione del reticolo con formazione di reticoli nuovi. Ciò si verifica per la maggior parte degli idrati dei sali di acidi o di basi forti ed in genere per quegli idrati che posseggono una composizione esattamente definita da semplici rapporti stechiometrici.

Consideriamo ora la serie degli idrati a composizione chimica non definita. Accenniamo soltanto brevemente a quei casi molto particolari di idrati a composizione variabile, in cui l'acqua è sotto forma di soluzione solida al posto di altri gruppi coordinati (come ad es. nei cristalli misti tra i complessi isomorfi acqueopentamminocobaltici ed esamminocobaltici) (20). Questi casi si possono far rientrare nel tipo di idrati precedentemente descritti, in quanto l'acqua occupa nel reticolo (vedi fig. 2) una posizione fondamentale e perfettamente definita e non può venir eliminata (ma solo sostituita) senza la distruzione del reticolo stesso.

(17) W. Biltz, Zeitsch. f. anorg. allg. Chem., 143, 231 (1925).

(18) W. Gerlach, Physik. Zeitschr., 22, 557 (1921).

(19) Il raggio dell'atomo di ossigeno non ionico risulta secondo Goldschmidt (loc. cit.) 0,60 Å.

(20) G. Natta, Gazz. Chim. Ital., 58, 619 (1928).

Si conoscono però numerosi idrati a composizione non definita, nei quali, a differenza dei precedenti, l'introduzione o la eliminazione di un certo numero di molecole di acqua non porta ad alterazioni apprezzabili della struttura cristallina. Era già noto da lungo tempo ai cristallografi il comportamento di certi cristalli di zeoliti naturali.

L'analisi röntgenografica ha dimostrato che numerose sostanze, di cui alcune a costituzione molto semplice, si comportano come le zeoliti, e pos-

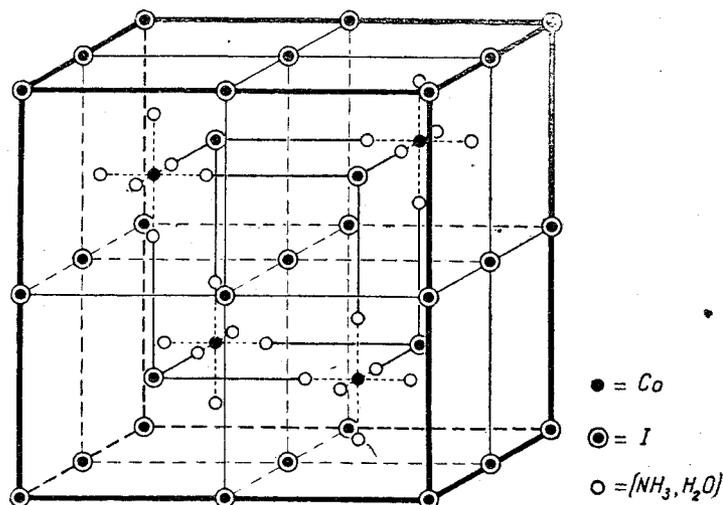


FIG. 2. - Cella elementare dell'ioduro acqueo-pentamminocobaltico.

sono perdere o riassorbire acqua senza che si alteri nel reticolo la posizione degli altri atomi che ne costituiscono lo scheletro. Tale fenomeno non si è soltanto riscontrato per l'acqua degli idrati propriamente detti e per l'idrogeno di certi idruri ma anche, sebbene in misura meno frequente, per certi atomi od ioni che sono uniti agli altri costituenti del reticolo da delle valenze ordinarie.

E' questo il caso degli ossidi di antimonio che possono entro un certo intervallo di composizione perdere o riassorbire ossigeno senza alterazione della cella elementare (21) della modificazione cubica dell'ossido ferrico che ha lo stesso reticolo della magnetite (22), della brucite che può perdere per riscaldamento (23) una parte della sua acqua combinata. E' pittoresca a

(21) U. Dehlinger Zeitschr. f. Kryst., 66, 108 (1927); Zeitschr. f. anorg. allg. Chem., 165, 41 (1927).

(22) S. B. Hendricks e W. H. Albrecht, Berichte, 61, 2153 (1928).

(23) G. Aminoff, Geolog. Förening. Stockh. Förhandl., 41, 407 (1919); Zeitschr. Kryst., 56, 506 (1921).

proposito la similitudine di Aminoff, che paragona il reticolo esagonale della modificazione dell'ossido di magnesio, ottenuta per disidratazione dell'idrossido, ad un edificio devastato da un incendio che mantiene ancora i muri nella loro posizione inalterata ma che è pronto a crollare al minimo urto.

Casi di atomi e di gruppi di atomi che presentino nell'interno del reticolo una libertà di movimento sono stati esaminati da Hüttig (24) che ritiene il fenomeno molto generale.

Egli paragona la diffusione delle molecole di acqua nel reticolo ad una formazione di soluzioni solide ed applica, nel calcolo della variazione della tensione di vapore colla concentrazione, le leggi di Vant'Hoff della pressione osmotica nelle soluzioni liquide :

$$\ln \frac{P_0}{p} = \frac{K'n'}{Kn}$$

Seguendo la disidratazione dell'acido α wolframico bianco entro un intervallo di temperatura di quasi 300° trova per il rapporto $\frac{K'}{K}$ un valore abbastanza costante. Per l'acido wolframico bianco β l'Hüttig attribuisce le divergenze dalle leggi della pressione osmotica al sovrapporsi di fenomeni di assorbimento per capillarità.

Non essendo però nota la struttura reticolare di nessuna delle due forme dell'acido wolframico bianco non è possibile confermare l'ipotesi di Hüttig e stabilire la posizione che le 6 molecole di acqua potrebbero occupare, nel caso che ciò fosse possibile, nel reticolo del prodotto anidro. Mentre per la brucite è perfettamente determinata la posizione occupata dall'acqua, e mentre nel reticolo della magnetite e degli ossidi inferiori di antimonio vi è posto disponibile per l'introduzione di nuovi atomi di ossigeno, soprattutto tenendo conto della contrazione dell'ione metallico per il cambiamento della valenza, non appare per tanti altri casi chiara la posizione dell'acqua nel reticolo.

Il caso degli acidi stannici esaminato da Posniak (25) e quello dell'idrossido cobaltico, da me studiato (26) ne sono esempi.

Dall'esame röntgenografico degli acidi stannici appaiono nei fotogrammi col metodo delle polveri le stesse bande di diffrazione che si osservano

(24) F. Rinne, Ueber den Dimorphismus der Magnesia.

(25) E. Posnjak, loc. cit.

(26) G. Natta e M. Strada, Gazz. Chim. Ital., 58, 419 (1928).

per la cassiterite, soltanto più allargate. Analogamente gli stessi fotogrammi si ritrovano per l'idrossido cobaltico $\text{Co}(\text{OH})_3$ e per l'ossido Co_2O_3 , la cui igroscopicità notevole è già un indizio della reversibilità del processo di disidratazione.

E' da osservare che nel reticolo dell'ossido stannico anidro, mantenendo gli atomi di stagno e di ossigeno la loro posizione normale, non è possibile trovare del posto disponibile per l'introduzione dell'acqua di idratazione. La leggera deformazione del reticolo osservata da Förster (27) per un vecchio gelo di acido stannico fornitogli da Zsigmondy, non ha sinora ricevuto una sicura conferma.

Tale reticolo, pur non essendo uno dei più compatti, non presenta negli spazi interatomici dei vuoti sufficienti, nemmeno per contenere un solo ione ossigeno bivalente, a meno che non si alteri radicalmente la disposizione degli atomi già presenti nel composto anidro, cosa che viene negata dall'esame coi raggi X. Si è perciò indotti a credere che l'acqua contenuta nei geli di acido stannico sia soltanto acqua assorbita per energia di superficie o per capillarità e possa essere in quantità notevole soltanto per il grande grado di suddivisione dei granuli cristallini, la cui piccolezza ha un riscontro nella larghezza delle linee dei fotogrammi degli acidi stannici. I processi che conducono ad un accrescimento dei granuli dei cristalli portano infatti ad una riduzione della quantità di acqua che il prodotto può riassorbire, cosicchè il prodotto meglio cristallizzato, il minerale cassiterite, non è più capace di idratarsi. Non ha luogo però in tutti questi processi nessuna modificazione della struttura reticolare dell'ossido stannico.

L'ossido cobaltico (28) ottenuto per lungo riscaldamento dell'idrossido a 250° contiene ancora circa il 2,8% di acqua ed è capace di riassorbirne in notevole quantità, se lasciato all'aria umida, sino a raggiungere una composizione vicina a quella dell'idrossido $\text{Co}(\text{OH})_3$. I fotogrammi del prodotto anidro e di quello idrato sono come posizione delle linee perfettamente identici. Sebbene l'idrossido cobaltico precipitato a bassa temperatura presenti delle linee leggermente più allargate di quelle dell'ossido anidro, per una maggiore suddivisione dei granuli, i prodotti ottenuti per idratazione di questo presentano fotogrammi identici, anche come larghezza delle linee, a quelli disidratati.

Non bisogna però credere che l'idratazione sia dovuta alla penetrazione di molecole di acqua nel reticolo per riempire i vuoti esistenti nell'interno di questo.

(27) R. Förster, *Physik. Zeitschr.*, 28, 151 (1927).

(28) G. Natta e M. Strada, loc. cit.

In tal caso la densità del prodotto più idratato dovrebbe risultare superiore a quella del prodotto meno idratato come si verifica per certe zeoliti (29). Per quanto le determinazioni di peso specifico ottenute mediante picnometro, per una sostanza così finemente suddivisa quale è l'idrossido cobaltico, non possano fornire dei risultati rigorosi, ciò non di meno tutte le determinazioni eseguite concordano nell'osservare per i prodotti idrati una densità minore. Risulta anche in questo caso che l'acqua non penetra nel reticolo ma è assorbita per la grande superficie specifica che gli stessi metodi röntgenografici rivelano.

La reversibilità del fenomeno di disidratazione è dovuta al fatto che durante questa, a temperatura inferiore a 250°, l'ingrossamento dei granuli avviene solo in grado molto limitato. A temperature superiori ai 250° l'ossido cobaltico perde ossigeno e si trasforma in ossido salino, che presenta struttura cristallina completamente diversa da quella dell'ossido cobaltico. Ciò nonostante l'ossido salino di cobalto ottenuto a temperature relativamente basse (250-300°) contiene ancora una piccola percentuale di acqua e presenta una igroscopicità notevole assorbendo acqua senza modificare la sua struttura reticolare. Tanto più alta è la temperatura alla quale il Co_3O_4 è stato portato, tanto minore è la quantità di acqua che è capace di riassorbire. Si osserva in questo caso un assottigliamento delle linee dei fotogrammi delle polveri, indizio dell'accrescimento delle dimensioni dei granuli.

Nella figura 3 la curva I riproduce la microfotometria di un idrossido cobaltico ottenuto per precipitazione con alcali e bromo ed essiccamento a bassa temperatura. Tale prodotto contiene più acqua di quanto corrisponde alla formula $\text{Co}(\text{OH})_3$ dell'ossido cobaltico (Co_2O_3) anidro.

Non sono riportate le microfotometrie dell'idrossido ottenuto per idratazione dell'ossido, perchè sono identiche, anche come larghezza delle linee.

Si noti la larghezza delle linee, che è un indizio della grande piccolezza dei granuli cristallini.

Nella stessa fig. 3 la curva II rappresenta la microfotometria dell'ossido salino di cobalto, Co_3O_4 , anidro, ottenuto per calcinazione del nitrato a 700° (prodotto non igroscopico); la curva IV quella dell'ossido salino idrato, contenente poco più di una molecola di acqua per ogni molecola Co_3O_4 , ottenuto per decomposizione del clorato o del nitrato cobaltoso a 250° circa; la curva III rappresenta la microfotometria dello stesso disidratato a temperature di poco superiori ai 300° (prodotto igroscopico).

(29) *W. Biltz*, (Zeitschr. anorg. allg. Chem., 150, 10, 1925) osserva che il volume molecolare della metaheulandite rimane invariato durante la disidratazione sino ad una eliminazione di 3 molecole di acqua.

Un altro caso che ho avuto occasione di studiare recentemente è quello degli idrati del pentossido di antimonio. Presentano questi un comporta-

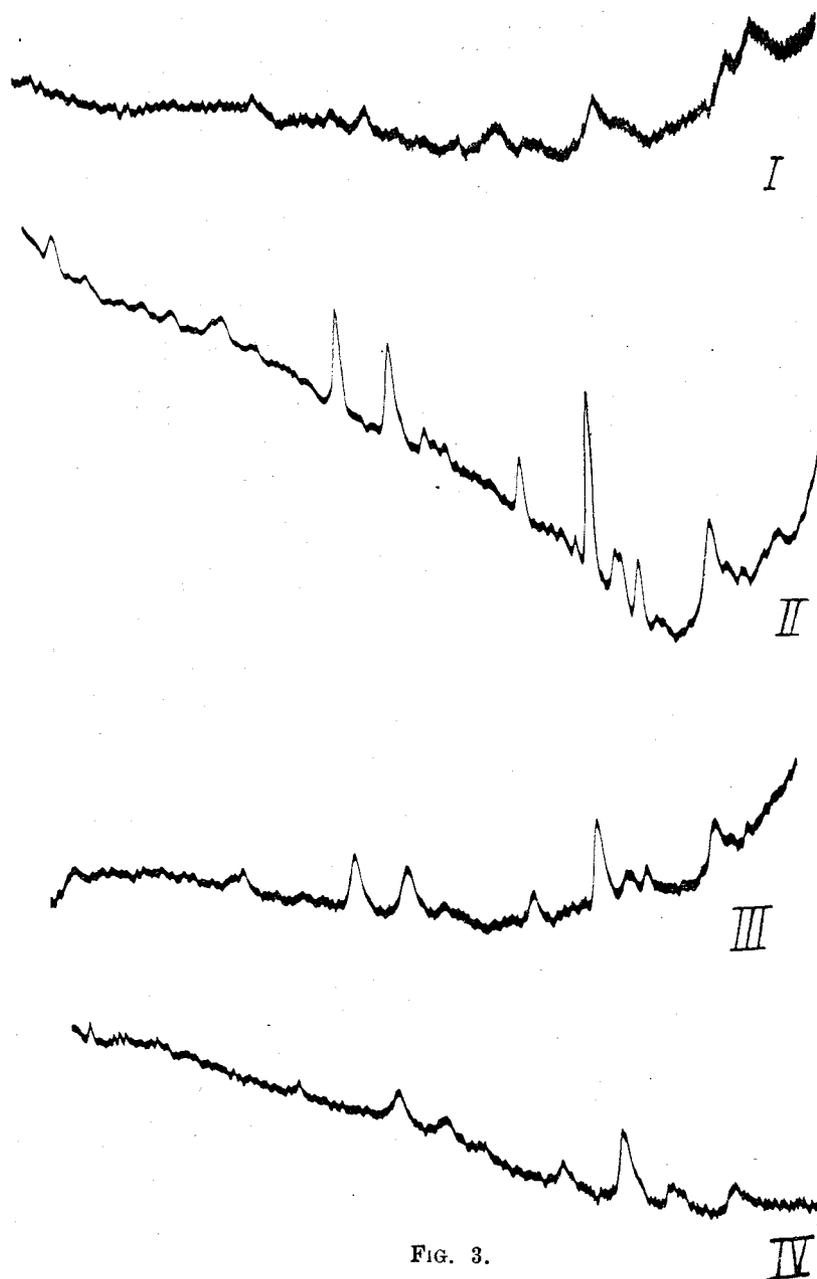


FIG. 3.

- I. - Ossido cobaltico idrato.
- II. - Ossido salino di cobalto anidro ottenuto a 700° (non igroscopico).
- III. - Ossido salino di cobalto anidro ottenuto a 300° (igroscopico).
- IV. - Ossido salino di cobalto idrato.

mento analogo a quelli del biossido di stagno. Non fornendo l'acido antimonico precipitato che dei bruttissimi fotogrammi, ho esaminato un acido

antimonico minerale, stibiconite, che ho raccolto personalmente nelle miniere di blenda e calamina di Camerata Cornello (Val Brembana). Non mi risulta che siano state fatte pubblicazioni mineralogiche su tali miniere. La stibiconite proviene dall'alterazione della burnonite e si presenta in noduli di aspetto ocraceo giallognoli o leggermente verdognoli nella fluorite.

Dall'analisi il minerale seccato all'aria alla temperatura ordinaria ($\sim 25^\circ$) presenta una percentuale di acqua che è soltanto lievemente inferiore a quella che risulta dalla formula $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Per riscaldamento a 400° perde l'acqua di idratazione trasformandosi nell'ossido anidro. I due fotogrammi delle polveri del minerale, ottenuti prima e dopo la disidratazione, non presentano differenze apprezzabili. La densità del prodotto anidro risulta anche qui superiore a quella del prodotto idrato.

Anche in questo caso non si può ammettere che l'acqua entri nell'interno del reticolo cristallino, altrimenti la densità del prodotto idrato risulterebbe superiore, a meno che il solvente usato nella determinazione della densità col picnometro non penetri anch'esso nei vuoti del reticolo, cosa che è estremamente improbabile per solventi a grande volume molecolare, quali il benzolo ed il toluolo. Se, d'altro lato, questo si verificasse si troverebbe una densità picnometrica per il prodotto anidro superiore a quella röntgenografica, in contrasto coi dati sperimentali.

In fig. 4 la curva I rappresenta la microfotometria di un fotogramma ottenuto con anticatodo di rame della stibiconite minerale; la curva II quella dell'anidride antimonica Kahlbaum; la curva III quella del tetrossido di antimonio. Si nota un lieve spostamento nella posizione delle linee. Sull'esame coi raggi X degli acidi e degli ossidi dell'antimonio tratterò più diffusamente in altre comunicazioni.

Che dell'acqua assorbita per capillarità possa venir trattenuta dai solidi anche a temperature relativamente alte è noto da tempo. Si può anche calcolare (30) il raggio del capillare r , per il quale un liquido di densità δ e di tensione superficiale α , ad una temperatura alla quale il suo vapore saturo ha una pressione P_0 ed una densità s_0 , possiede una tensione di vapore nel capillare P_1 mediante la formula :

$$r = \frac{2\alpha s_0}{\delta P_0 \ln \frac{P_0}{P_1} - s_0(P_0 - P_1)}$$

(30) I. S. Anderson, *Zeitschr. physik. Chem.*, 88, 191 (1914); W. Bachmann, *Zeitschr. anorg. allg. Chem.*, 100, 1 (1917); R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, Leipzig 1922; M. Rabinowitsch e N. Fortunatow, *Zeitschr. angew. Chem.*, 41, 1223 (1928).

Da questa risulta che per un caso limite di capillari aventi un diametro dell'ordine di grandezza delle dimensioni molecolari l'acqua assorbita raggiunge una pressione eguale alla pressione atmosferica soltanto a temperature superiori a 300° .

Secondo tale formula si vede facilmente che le curve di disidratazione di sostanze finemente suddivise possono seguire andamenti diversi anche

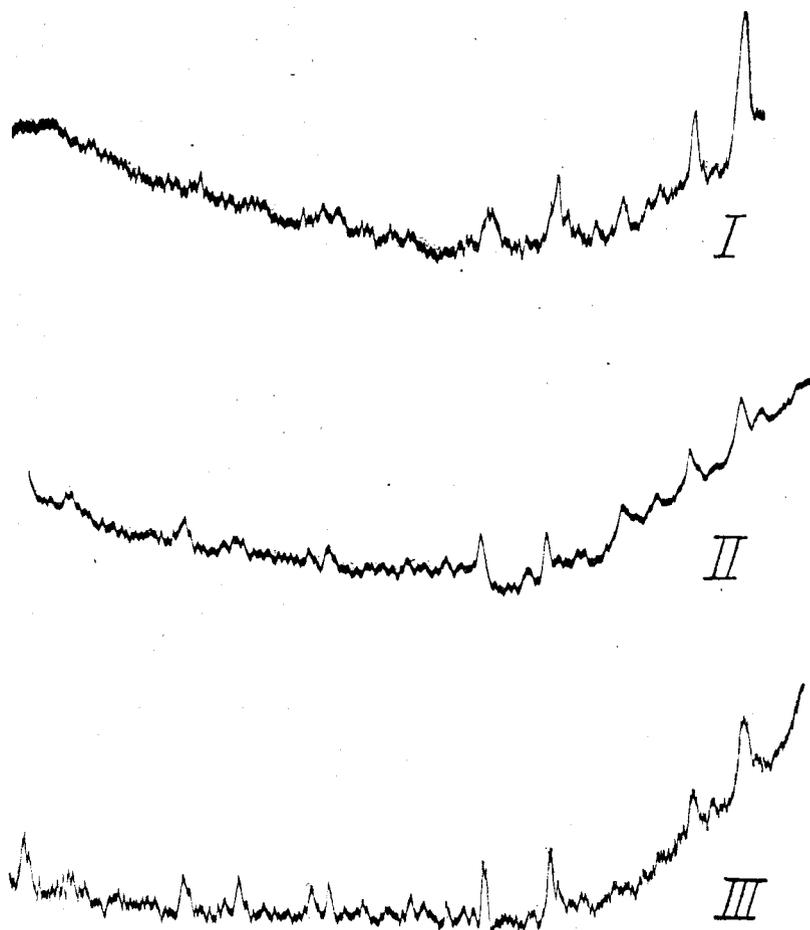


FIG. 4.

- I. - Stibiconite ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- II. - Pentossido di antimonio.
- III. - Tetrossido di antimonio.

per lo stesso composto chimico, a seconda del metodo di preparazione. Infatti la tensione di vapore dell'acqua assorbita varia in funzione del diametro dei capillari e ad ogni temperatura (tenendo costante la tensione del vapore nell'ambiente) la quantità di acqua che si può eliminare dipende dalla quantità statistica dei capillari che presentano quel determinato diametro per il quale la tensione dell'acqua assorbita si eguaglia a quella esterna.

Variando il metodo di preparazione il medesimo composto chimico può presentare granuli di dimensioni svariate e possono quindi risultare delle curve di disidratazione completamente diverse. Notevoli differenze nella temperatura di disidratazione sono state sperimentalmente osservate per gli acidi stannici col variare della superficie.

Oltre ad un assorbimento di acqua per semplice azione di capillarità si deve anche considerare, per delle sostanze finamente suddivise, la possibilità di un assorbimento per vera azione di superficie, dovuta a certi atomi coordinanti, posti alla superficie esterna del reticolo, dei quali risultano saturate soltanto le valenze secondarie rivolte verso l'interno del reticolo stesso, mentre restano libere quelle rivolte verso l'esterno. Nel reticolo tetragonale dell'ossido stannico, ad esempio, l'ione stagno tetravalente presenta un numero di coordinazione 6, in quanto è attorniato da sei ioni ossigeno. Se consideriamo ora un atomo di stagno posto alla superficie di una faccia di base del cristallo, vediamo che, pur avendo saturate le sue valenze ordinarie, restano libere due valenze di coordinazione, appunto quelle rivolte verso l'esterno del cristallo. Se supponiamo che tali valenze secondarie vengano tutte saturate dall'ossigeno dell'acqua assorbita superficialmente, dobbiamo ammettere che si depositi sulla superficie di base del cristallo un velo monomolecolare di acqua, contenente $10,4 \cdot 10^{14}$ molecole di acqua per cmq.

Probabilmente l'acqua assorbita sotto questa forma si libererà in certi casi soltanto a temperature più alte della maggior parte di quella assorbita per semplice azione di capillarità.

Classificazione degli idrati.

Volendo suddividere gli idrati in diverse classi a seconda del modo in cui l'acqua si dispone rispetto al reticolo cristallino; non mi sembra oggi soddisfacente la suddivisione di Hüttig (31), che comprende in una unica classe tutti i casi di idrati a composizione non definita, aventi curve di disidratazione continue senza punti singolari, considerandoli come soluzioni solide di acqua nel reticolo degli ossidi. L'Hüttig comprende pure in questa classe gli idrati degli ossidi stannico, antimonico, ecc., mentre si è visto che gli acidi stannici e l'acido antimonico minerale (stibiconite) presentano nei fotogrammi lo stesso reticolo degli ossidi anidri e densità minore di questi ultimi, i quali non contengono, d'altronde, nel loro reticolo vuoti sufficienti per la introdu-

(31) G. F. Hüttig, loc. cit.

zione di molecole di acqua. Il concetto ordinario di soluzioni solide cristalline, che l'analisi röntgenografica ci ha confermato, si basa poi su di una sostituzione isomorfa di atomi o di gruppi atomici, che è certo ben lontana dal presentarsi negli idrati esaminati dall'Hüttig.

Propongo perciò la classificazione seguente :

Classe I. — Idrossidi propriamente detti. Comprendono quei composti, che come gli idrossidi delle basi forti o medie, hanno una composizione definita secondo semplici leggi stechiometriche e posseggono un proprio reticolo cristallino, nel quale l'acqua non mantiene la sua unità molecolare, ma gli elementi che la compongono occupano posizioni definite e sono legati all'ione positivo da valenze ordinarie.

Contengono l'ione ossidrile, fortemente polarizzabile, che occupa nel reticolo un volume di circa $16 \cdot 10^{-24}$ cc.

Classe II. — Idrati propriamente detti. Comprendono quei composti, quali la maggior parte degli idrati dei sali di basi o di acidi forti, che hanno una composizione definita secondo semplici leggi stechiometriche, presentano una struttura cristallina caratteristica con un reticolo proprio nel quale l'acqua entra come parte costitutiva mantenendo la sua unità molecolare. L'analisi röntgenografica ha dimostrato che le molecole di acqua si dispongono in genere regolarmente attorno all'ione coordinante, come avviene per i gruppi coordinati nella massima parte degli ordinari complessi.

Le curve di disidratazione $C=f(t)$ e $C=f(p)$, dove C è la concentrazione dell'acqua nel solido, presentano tratti paralleli agli assi coordinati. Durante la disidratazione viene in genere distrutto il reticolo primitivo.

Come sottoclasse si possono comprendere quei complessi (ad es. acquecobaltiammonici, acqueoferricianidrici, ecc.) nei quali l'acqua sostituisce altri atomi o gruppi coordinati, pur potendo tali complessi presentare talvolta una composizione non definita per quel che riguarda il loro tenore in acqua. Questa può variare entro larghi limiti nei casi in cui si ha una sostituzione isomorfa di essa ad altri gruppi coordinati si da render possibili soluzioni solide a composizione non definita. Questo caso è stato dall'autore (32) studiato per certi complessi del cobalto trivalente, nei quali la sostituzione di molecole di acqua al posto di molecole di ammoniaca porta ad una piccola deformazione del reticolo, senza alterare la posizione relativa degli altri atomi costituenti. Le linee dei fotogrammi delle polveri del prodotto idrato presentano in questi casi approssimativamente la stessa intensità ma risultano spostate rispetto alle linee dei prodotti nei quali l'acqua è sostituita.

(32) G. Natta, Gazz. Chim. Ital., 58, 619 (1928).

Il volume occupato nel reticolo da ogni molecola di acqua di cristallizzazione è di circa $23,5 \cdot 10^{-24}$ cc.

Classe III. — Comprende quegli idrati a composizione non definita nei quali l'acqua penetra nel reticolo occupando i vuoti esistenti tra certi atomi senza alterare sostanzialmente la posizione che questi occupano nella sostanza anidra (caso ad es. di parte dell'acqua delle zeoliti e di quella di idratazione dell'ossido di magnesio esagonale). Le curve di disidratazione risultano reversibili e non presentano in genere tratti paralleli agli assi coordinati. Pochi idrati appartenenti sicuramente a questa classe sono stati studiati coi raggi X, e non sembrano presentare nei fotogrammi delle polveri differenze sostanziali prima e dopo la disidratazione.

Classe IV. — Comprende quegli idrati a composizione non definita (acidi stannici, idrati del sesquiossido e dell'ossido salino di cobalto, ecc.) nei quali l'acqua non entra nell'interno del reticolo cristallino, ma è solo trattenuta per un fenomeno di capillarità o di assorbimento superficiale. Per una medesima sostanza chimica coll'aumentare del grado di suddivisione dei granuli cristallini aumenta pure la quantità di acqua che può essere assorbita.

L'esame coi raggi X rivela l'esistenza del medesimo reticolo cristallino durante tutto il processo di idratazione o di disidratazione. Se questo è reversibile non si osserva nessuna variazione nell'aspetto dei fotogrammi delle polveri, se è irreversibile si osserva per lo più durante la disidratazione un assottigliamento delle linee, che rimangono inalterate come posizione, dovuto all'ingrossamento dei singoli granuli cristallini.

Le curve di disidratazione presentano un andamento continuo senza tratti paralleli agli assi coordinati.

Questa classificazione non vuole avere un valore assoluto e non racchiude che i casi tipici. Oltre a questi possono presentarsi in pratica dei casi intermedi o più complessi. Per esempio certi idrati per una parte della loro acqua si comportano come se appartenessero ad una classe, per il resto ad un'altra.

Esistono anche degli idrati a composizione definita nei quali una parte della loro acqua può ad una certa temperatura venir eliminata pur restando inalterato lo scheletro del reticolo, che mantiene intatte le sue dimensioni geometriche.