

5

4

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. II, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 11^o. — Roma, dicembre 1925.

STRUTTURA CRISTALLINA
DEGLI IDRATI DI CADMIO E DI NICHEL

NOTA

DI

G. NATTA



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1925

Chimica-fisica. — *Struttura cristallina degli idrati di cadmio e di nichel.* Nota di G. NATTA ⁽¹⁾ presentata dal Socio G. BRUNI ⁽²⁾.

Era nota sinora con certezza la struttura cristallina di pochissimi idrati metallici, malgrado la semplice costituzione della loro molecola e la loro importanza: questo è dovuto alla tendenza che hanno molti di essi a presentarsi sotto forma di polveri o precipitati finissimi finora da molti ritenuti amorfi. Si comprendè quindi quanto sia utile per lo studio della loro intima struttura l'analisi röntgenografica con il metodo delle polveri.

Possiamo dividere gli idrati dei metalli bivalenti in due categorie aventi rispettivamente simmetria rombica e romboedrica. Alla prima appartiene l'idrato di zinco e forse quello di cobalto, ⁽³⁾ alla seconda gli idrati di man-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Presentato nella seduta del 1° novembre 1925.

(3) DE SCHULTEN, « Compt. Rend. », 109, 266.

ganese, di ferro bivalente, ⁽¹⁾ di magnesio e di calcio ⁽²⁾. Nulla si conosce sulla struttura degli idrati degli altri metalli bivalenti. Mediante i raggi X non risulta che siano stati studiati che gli idrati di magnesio ⁽³⁾, di manganese ⁽⁴⁾ e di calcio ⁽⁵⁾.

Aminoff dall'analisi con il metodo di Laue ⁽⁶⁾ e con quello delle polveri ⁽⁷⁾ della brucite e della pirocroite, conferma i valori delle costanti cristallografiche già note precedentemente e ne stabilisce la struttura atomica disponendo una molecola in una cella ortorombica di 120°. Per l'idrato di magnesio i valori trovati da G. R. Levi e A. Ferrari coincidono con quelli di Aminoff; per l'idrato di calcio G. R. Levi ha trovato una struttura analoga con un rapporto assiale 1.40, identico a quello dell'idrato di manganese. Nel presente lavoro viene esaminata la struttura degli idrati di nichel e di cadmio: del primo la cristallografia non fornisce nessuna indicazione, del secondo tratta soltanto De Schulten ⁽⁸⁾, che ha potuto, in determinate condizioni, ottenerne delle squamette uniassiche esagonali.

Ho fotografato con il metodo di Debye e Scherrer dei preparati cilindrici di 1 mm. di diametro di idrati puri di Kahlbaum, e precisamente l'idrato di nichel con antikatodi di nichel e di rame e l'idrato di cadmio con antikatodi di ferro e di rame, usando tubi Coolidge ad elettroni, alimentati per circa un'ora con tensioni da 30 a 35,000 Volts ed una corrente di 0.010 Amp. I fotogrammi ottenuti con diversi antikatodi si accordano tra loro per le distanze reticolari dei vari piani riflettenti e, tenendo conto delle variazioni dell'angolo di riflessione in funzione della lunghezza d'onda, anche per le intensità delle linee.

Tutte le linee presenti nei quattro fotogrammi si sono potute ordinare a mezzo del diagramma di Hull costruito per reticoli esagonali, ed, oltre al rapporto parametrico c/a dei due idrati studiati, si sono stabiliti gli indici di tutti i piani che hanno dato riflessioni. Per il calcolo del lato a della cella elementare si è applicata la formula:

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{2}{3} (h^2 + k^2 + hk) \frac{l^2}{(c/a)^2}}$$

dove d_{hkl} sono le distanze reticolari tra i piani di indici h k l . Supposta una struttura del tipo della brucite, ho calcolato le intensità delle singole riflessioni colle due formule $I = kS$ e $I = kS^2$. La prima è stata recente-

(1) P. GROTH, « Chemische Crystallographie », 1^o, V, p. 114-118.

(2) G. R. LEVI, « Giorn. Chim. Ind. ed Appl. », 6^o-333 (luglio 1925).

(3) G. R. LEVI e A. FERRARI, « Rend. Lincei », 33^o-5, 100 (1^o sem. 1921).

(4) G. AMINOFF, « Geol. Förs. Förh. », 41, 407.

(5) Loc. cit.

(6) G. AMINOFF, « Geol. Förs. Förh. », 41, 534.

(7) G. AMINOFF, « Zeit. für Krist. », 56, 506.

(8) DE SCHULTEN, « Ausz. f. Kryst. », 12, 641; 15, 649.

mente proposta da Ewald,⁽¹⁾ la seconda è quella data da Debye e generalmente usata. Ho indicato con k l'espressione:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{M}{Q \cos \theta/2}$$

dove $\theta/2$ è l'angolo riflesso, M è il numero dei piani cooperanti alla riflessione, ed è per il sistema romboedrico:

$Q = 1.333 (h^2 + k^2 + hk) l^2 a^2/c^2$. Il fattore di struttura è dato da:

$$S = \sum_s N_s e^{2\pi i (hx_s + ky_s + lz_s)}$$

Tali sommatorie sono estese a tutti gli atomi della cella elementare, x_s, y_s, z_s sono le coordinate di tali atomi e N_s è il numero degli elettroni esterni.

Ho supposto la posizione degli atomi definita dai parametri seguenti:

Me	0	,	0	,	0
O	$\frac{2}{3}$,	$\frac{1}{3}$,	u
	$\frac{1}{3}$,	$\frac{2}{3}$,	$-u$

Dato il minimo potere diffusivo degli atomi di idrogeno, essi non sono stati introdotti nel calcolo, ma probabilmente la loro posizione è definita dai parametri: $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, v)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v)$.

Aminoff per la brucite⁽²⁾ ha stabilito che u ha un valore molto vicino a $\frac{2}{9}$ e non superiore a $\frac{1}{3}$.

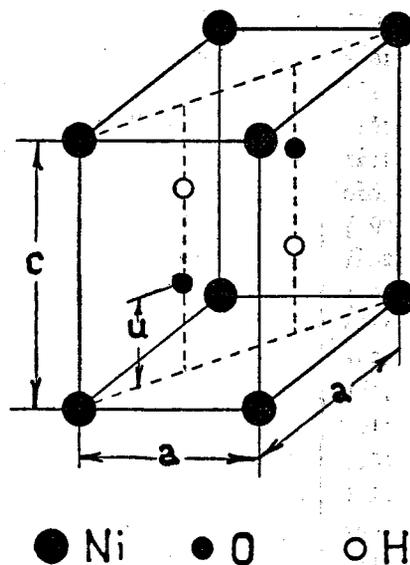
In base ai diametri atomici probabili degli ioni Cd e Ni la posizione degli atomi di ossigeno può variare entro limiti abbastanza larghi e non precisabili, non conoscendo il diametro dell'ione idrogeno; ma i parametri $u = \frac{1}{3}$ e $v = \frac{2}{3}$ sono quelli che corrispondono ad una disposizione più regolare degli atomi. Ho calcolato le intensità per $u = \frac{1}{3}$ e per $u = \frac{1}{4}$ (valore molto vicino ai $\frac{2}{9}$ stabilito da Aminoff per l'idrato di magnesio), l'accordo tra le intensità osservate e quelle calcolate è buono.

Una determinazione più precisa di u non è possibile con il metodo delle polveri, e d'altra parte gli idrati studiati non presentano mai dei cristalli di dimensioni sufficienti per essere studiati con i metodi di Laue e del cristallo rotante.

Data la incertezza del parametro u , non è possibile dare una preferenza all'una piuttosto che all'altra delle formule proposte da Ewald e da Debye.

(1) «Physik. Zeit.», 26, (1925), 29.

(2) Loc. cit.



Idrato di Cadmio. - I valori esposti nella tabella si riferiscono ad un fotogramma ottenuto con tubo ad anticatodo di ferro, che emette radiazioni di lunghezza d'onda $\lambda (K_{\alpha}) = 1.934$ (media della doppietta) e $\lambda (K_{\beta}) = 1.754$. Nella tabella sono dati per le linee, ordinate secondo gli angoli di riflessione crescenti $\theta/2$, i seni di tali angoli, le distanze reticolari d calcolate per un $c/a = 1.355$, il tipo della radiazione riflessa, gli indici espressi per assi esagonali della faccia corrispondente, il lato a della cella elementare, le intensità osservate e calcolate con le due formule e per i due parametri indicati precedentemente. Sono inserite nella tabella le riflessioni delle faccie $(2\ 0\ \bar{2}\ 0)$, $(0\ 0\ 0\ 3)$ e $(0\ 0\ 0\ 4)$ che non sono presenti nel fotogramma. La loro assenza però è di conferma alla nostra struttura, perchè le intensità calcolate delle linee corrispondenti risultano, come si vede nella tabella, debolissime.

TABELLA I. - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ - Anticatodo di Fe.

hkil	λ	sen $\theta/2$	d	a	I oss.	I calcolata per			
						u = 1/3		u = 1/4	
						kS	kS ²	kS	kS ²
0001	α	0.211	4.58	3.367	d	150	603	181	867
1010	β	0.298	2.940	3.390	dd				
1010	α	0.329	2.935	3.390	m	155	618	155	618
111	β	0.356	2.460	3.370	d				
1011	α	0.388	2.490	3.408	f	284	1553	257	1359
0002	α	0.427	2.261	3.330	dd	29	116	23	73
1012	β	0.477	1.834	3.424	dd				
1120	β	0.508	1.722	3.444	ddd				
1012	α	0.528	1.828	3.417	f	107	846	169	1040
1121	α	0.561	1.722	3.444	mf	71	285	85	485
2020	α	—	1.495	3.450	—	29	115	29	115
0003	α	—	1.566	3.450	—	15	101	8	25
2021	β	0.616	1.421	3.440	ddd				
1013	β	0.640	1.370	3.411	idd				
1122				3.420	idd				
2021	α	0.667	1.427	3.458	mf	72	391	55	340
1013	β	0.697	1.386	3.444	f	109	436	104	479
1122				3.455	f	109	436	104	479
2022	α	0.765	1.263	3.457	mf	64	373	74	412
1231	β	0.793	1.103	3.462	d				
0004	α	—	1.186	3.465	—	10	38	15	98
1113	α	0.832	1.161	3.460	m	93	586	68	329
1230	α	0.850	1.136	3.470	mf	120	656	117	470
1014				3.450					
1231	α	0.875	1.104	3.470	ff	170	924	157	673
2032	α	0.891	1.083	3.462	m	70	279	87	435

Le faccie del tipo $(m\ n\ \overline{m+n}\ 1)$ e $(n\ m\ n+\overline{m}\ 1)$ hanno per reticoli romboedrici in generale fattori di struttura diversi, ma, avendo nel nostro caso distanze reticolari eguali, danno luogo ad eguali angoli di riflessione e quindi a linee coincidenti: per brevità non le ho distinte, ma ne ho tenuto conto nel calcolo delle intensità.

L'idrato di cadmio appartiene dunque al sistema romboedrico: una molecola $\text{Cd}(\text{OH})_2$ occupa una cella a base rombica di 120° avente un lato di base $a = 3.47$, limite a cui tendono i valori della tabella; le divergenze, maggiori per le prime linee, sono dovute allo spessore del preparato e sono notevoli causa la sua opacità. Per la stessa ragione è indebolita l'intensità delle prime linee: la correzione, proposta dal Debye, non può essere espressa quantitativamente se non con molta difficoltà e varia da sostanza a sostanza, perchè dipende principalmente dal suo potere assorbente: ma comunque fatta non potrebbe che migliorare i dati della tabella.

Il volume della cella elementare è $a^2 \times c \times \sin 120^\circ = 49 \times 10^{-24} \text{ cm.}^3$ ed essendo il peso di una molecola $146.4 \times 0.606 = 241.6 \times 10^{-24} \text{ gr.}$, risulta come peso specifico $241.6 : 49 = 4.92$. Questo valore è un po' superiore al 4.72 determinato da De Schulten.

Idrato di Nichel. — La tabella seguente è stata calcolata sui dati forniti da un fotogramma ottenuto con anticatodo di nichel emettente radiazioni $\lambda (K_\alpha) = 1.656$ e $\lambda (K_\beta) = 1.693$. Le distanze reticolari sono calcolate per il sistema romboedrico e per un $c/a = 1.50$. Tale valore corrisponde ad un caso particolare per il quale le distanze reticolari di numerose faccie e quindi le relative riflessioni coincidono, dando luogo conseguentemente ad un fotogramma con un numero minore di linee. Tali linee si ordinano abbastanza bene anche nel diagramma di Hull per il sistema tetragonale per un rapporto assiale 1.72. Ma ciò è dovuto soltanto ad una pseudo-simmetria: 1.723 è il rapporto tra la diagonale maggiore ed il lato della base del prisma rombico di 120° precedentemente considerato, e gli atomi di nichel disposti in un aggruppamento esagonale semplice con un $c/a = 1.50$, formano dei prismi a base quadrata di lato $2c$ ed altezza $1.723 a$: ma l'asse di tali prismi non presenta simmetria quaternaria.

TABELLA II. - Ni (OH)₂ - Anticatodo di nichel.

hilk	λ	senθ/2	d	a	I oss.	I calcolata per			
						u = 1/3		u = 1/4	
						kS	kS ²	kS	kS ²
10 $\bar{1}$ 0	β	0.289	2.582	2.980	d				
10 $\bar{1}$ 0	α	0.319	2.595	2.993	m	107	315	77	154
10 $\bar{1}$ 1	β	0.335	2.229	2.975	d				
0002									
10 $\bar{1}$ 1	α	0.369	2.242	2.990	fff	168	550	186	410
0003									
10 $\bar{1}$ 2	β	0.443	1.685	2.975	dd				
10 $\bar{1}$ 2	α	0.487	1.699	2.998	ff	110	398	98	203
11 $\bar{2}$ 0	α	0.545	1.519	3.039	f	80	341	86	379
0003									
11 $\bar{2}$ 1	α	0.576	1.437	3.030	mf	52	145	37	134
10 $\bar{1}$ 3	α	0.632	1.310	3.030	m	59	186	47	94
20 $\bar{2}$ 0									
20 $\bar{2}$ 1	α	0.653	1.268	3.048	mf	60	166	79	161
11 $\bar{2}$ 2									
0004	α	0.724	1.144	3.050	md	57	215	21	62
20 $\bar{2}$ 2									
11 $\bar{2}$ 3	α	0.768	1.077	3.050	d	36	102	57	153
20 $\bar{2}$ 3	α	0.814	1.005	3.069	md	70	173	30	102
12 $\bar{3}$ 0									
12 $\bar{3}$ 1	α	0.843	0.982	3.070	f	74	259	85	178
12 $\bar{3}$ 2									
11 $\bar{2}$ 4	α	0.896	0.924	3.080	fff	230	1127	194	678
0005									

L'accordo tra le intensità calcolate e quelle osservate è buono. Ogni cella elementare di dimensioni: $a = 3.07$, $c = 4.605$ e $c/a = 1.50$ contiene una molecola Ni(OH)₂. La formula 4Ni(OH)₂.H₂O attribuita da vari autori all'idrato di nichel, contiene una molecola d'acqua che non è di costituzione o almeno tale da alterare il reticolo da me osservato. Il volume della cella è 37.6 10⁻²⁴ cm.³, il peso di una molecola 135.3 10⁻²⁴ gr. ed il peso specifico 3.602.

Per verifica non essendo riportato in nessun testo il peso specifico dell'idrato di nichel, lo ho determinato con il metodo del picnometro, adoperando come liquido di peso noto benzolo, e mi è risultato $d = 3.65$.

Conclusione. — Gli idrati di nichel e di cadmio appartengono cristallograficamente al sistema romboedrico. La dimensione della cella è stata verificata mediante il calcolo della densità e la disposizione atomica è stata controllata mediante il calcolo delle intensità, attribuendo diversi valori ai parametri. Ambedue gli idrati studiati hanno struttura analoga agli idrati di magnesio e di manganese.

Nella tabella seguente sono indicate le dimensioni dei reticoli degli idrati dei metalli bivalenti precedentemente conosciuti, in confronto con quelli di nichel e di cadmio.

Metallo	Diametro atomico del metallo-ione	Volume della cella dell'idrato	a	c	c/a
Ni	2.70	37.6	3.07	4.605	1.50 (Natta)
Mg	2.85	39.8	3.11	4.73	1.52 (Levi e Ferrari)
Mn	2.95	46.5	3.34	4.68	1.40 (Aminoff)
Cd	3.20	49.0	3.47	4.64	1.355 (Natta)
Ca	3.40	52.95	3.52	4.93	1.40 (Levi)

Per l'idrato di cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ ho trovato un rapporto assiale 1.48 e di questo, come di altri idrati di metalli bivalenti, riferirò in una prossima nota.