

2

N A T T A G.

---

**Applicazione dei raggi X alla chimica  
analitica. - I. Analisi della molibdenite di Zovon**

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVI. FASC. IX.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA  
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1926

---

**NATTA G. — Applicazione dei raggi X alla chimica analitica.**  
**— I. Analisi della molibdenite di Zovon.**

Tra le molteplici possibili applicazioni chimiche dei metodi di indagine coi raggi X, vi sono quelle alla risoluzione di problemi di chimica analitica, per es., mediante la identificazione di individui cristallini, che non si prestano ad altri metodi di analisi. Riferisco qui su di un caso di analisi chimica mineralogica che non aveva potuto essere risolto con sicurezza per altra via.

Nella trachite di Zovon (Colli Euganei) si ritrovano talvolta nelle geodi ricche di tridimite, pirite, ecc., delle laminette esilissime di color grigio-ferro, ritenute dall'aspetto molibdenite; ma a causa della loro estrema sottigliezza, non solo non era stato possibile determinare con saggi analitici la loro composizione chimica, ma neppure svelarvi qualitativamente in modo sicuro la presenza di molibdeno. D'altro lato, essendo tali lamine molto deformate, a contorni irregolari ed opache all'esame ottico microscopico, non era stato neppure possibile identificarle con sicurezza con i soliti mezzi della cristallografia.

Il prof. G. R. Levi, ebbe l'estate scorsa, dei campioni di molibdenite di Zovon dal prof. Angelo Bianchi della R. Università di Padova, il quale volle sacrificare per le nostre indagini alcuni dei suoi migliori esemplari, perciò tributiamo al prof. Bianchi un particolare ringraziamento.

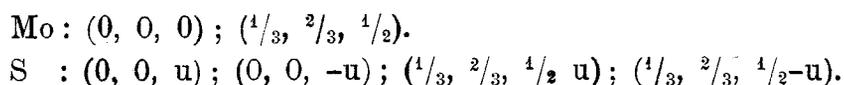
Tra i saggi chimici, l'unico che permise con quasi sicurezza al prof. Levi di riconoscere il molibdeno in queste laminette, che pesano

in media qualche centesimo di milligrammo, fu quello non pubblicato ed eseguito parecchi anni or sono col pentacloruro di fosforo. E' noto infatti che scaldando moderatamente un composto di molibdeno con un granello di pentacloruro di fosforo si produce del cloruro e dell'ossicloruro di molibdeno che si condensano in un anello bruno, che all'aria umida diventa intensamente azzurro per la formazione di cloruro idrato<sup>(1)</sup>. Tale saggio è assai sensibile e tuttavia non si mostrò molto evidente in questo caso.

Si presenta quindi interessante il dimostrare che oggi abbiamo dei metodi chimico-fisici, che sono estremamente sensibili per un esame analitico, pur avendo il vantaggio di non alterare la sostanza esaminata. Decisi pertanto di tentare di ricorrere ai metodi dell'analisi röntgenografica della struttura cristallina.

La forma cristallina della molibdenite era, sino a pochi anni fa, solo approssimativamente nota; si riteneva che cristallizzasse nel sistema esagonale con un rapporto assiale  $a : c = 1 : 1,9077$  <sup>(2)</sup>.

Essa è stata recentemente esaminata coi raggi X da Dickinson e Pauling <sup>(3)</sup>, col metodo di Laue e di Debye, e da O. Hassel <sup>(4)</sup>, con il metodo del cristallo rotante e delle polveri, i quali hanno stabilito d'accordo una struttura esagonale, con una cella elementare di lato  $a = 3,14$  ed altezza  $c = 12,30$ , definita dalle seguenti coordinate degli atomi:



Il rapporto assiale così determinato  $= 3,90$  è il doppio di quella dato dai cristallografi.

Dato il genere di materiale in esame, io ero nell'impossibilità di usare il metodo delle polveri, perchè non potevo disporre di quantità di minerale sufficienti a riempire, polverizzate, un cilindretto cavo di un millimetro di diametro e di qualche millimetro di lunghezza, come tale metodo richiede. Mi rivolsi perciò ai metodi di Laue e del cristallo rotante, maggiormente sensibili. Basti ricordare che con il metodo di Laue riuscimmo già a determinare con esattezza la struttura di cristalli di ossido di piombo rosso di peso inferiore al ventesimo di mgr. <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> R. Fresenius, *Traité d'analyses chim. qualit. II édition française*, 315.

<sup>(2)</sup> P. Groth, *Chemische Krystallographie*, I, 157. <sup>(3)</sup> R. G. Dickinson e L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 22 (1923). <sup>(4)</sup> O. Hassel, *Zeitschr. für Kryst.*, 1/2, 92 (1925). <sup>(5)</sup> G. R. Levi e G. Natta, *Nuovo Cimento*, III, 3, 114 (1926).

Però questo metodo richiede un cristallo unico non deformato. Le esili laminette ritrovate nella tridimite non soddisfano a quest'ultima condizione e danno infatti dei fotogrammi di Laue con poche macchie molto allungate, disposte a raggiera (cosidetti asterismi). Queste immagini caratteristiche dei cristalli deformati, presentavano grossolanamente una simmetria esagona.

Mi fu utile perciò il metodo del cristallo rotante: infatti le varie parti di un cristallo deformato, che può immaginarsi composto di più cristallini orientati presso a poco nello stesso modo ma leggermente spostati, portano successivamente durante la rotazione la faccia in esame nella posizione di riflessione, determinata solo dalla lunghezza d'onda e dalla direzione della radiazione monocromatica incidente; il fotogramma che ne risulta non differisce sensibilmente da quello ottenibile con un cristallo perfetto.

Il peso della migliore laminetta esaminata risultò, con una microbilancia di Kuhlmann, di 0,02 mgr.

Impiegai la radiazione emessa da un tubo Coolidge ad elettroni, prodotta da una corrente di 10 milliamp. e sotto una tensione di 40 kw., mentre un meccanismo di orologeria imprimeva al cristallino una velocità angolare di 30° all'ora. L'esposizione di un'ora e mezza permise di raccogliere sulla film le radiazioni interne ad una zona impressionata di 90°.

Nella seguente Tabella sono indicate le posizioni delle strisce osservate nell'ordine degli angoli di riflessione, crescenti, il seno di tali angoli, le distanze reticolari e gli indici delle faccie, quali dal fotogramma si calcolano.

Num.	$\theta/2$	sen $\theta/2$	d	h k l	c	Intensità
1	7°12'	0,1253	6,140	0 0 2	12,28	f.
2	14°35'	0,2520	3,056	0 0 4	12,22	d.
3	22°12'	0,3780	2,038	0 0 6	12,22	f.
4	30°18'	0,5042	1,527	0 0 8	12,21	ff.
5	39°12'	0,6320	1,258	0 0 10	12,18	mf.

Le macchie osservate corrispondono tutte a riflessioni di ordine pari della faccia di base (001) dal secondo al decimo ordine.

Come valore medio di c risulta 12,22 Å, valore molto vicino al 12,30 calcolato concordemente da O. Hassel su di una molibdenite di Hitteroe (Norvegia) e da Dickinson su molibdeniti americane.

L'assenza delle riflessioni di ordine dispari della faccia (001) e l'intensità osservata per quelle di ordine pari sono inoltre in perfetto accordo con la struttura proposta per la molibdenite dagli autori su citati. Tale calcolo delle intensità e la corrispondenza nella distanza reticolare dimostrano nel modo più indubbio che le laminette osservate nelle geodi di trachite sopra indicate sono molibdenite.

Un esemplare di molibdenite di Verampio (Val Antigoro, Ossola), che non ritengo sia stata finora analizzata, diede delle lamine di sfaldatura così poco deformate da prestarsi ad un esame con il metodo di Laue. I fotogrammi ottenuti concordano pienamente con quelli di Dickinson e Pauling. Dal lato della maglia della proiezione gnomonica calcolai il rapporto assiale che mi risultò eguale a 3,95, valore leggermente superiore a quello determinato da O. Hassel e Dickinson (3,92), e circa doppio di quello dato dai cristallografi (1,91), per questo minerale.

#### CONCLUSIONE.

Sono state identificate le laminette esistenti nella trachite di Zovon come cristalli di molibdenite; da fotogrammi col metodo del cristallo rotante si calcola per essi per la faccia di base una distanza reticolare di 12,22 Å. Dalla molibdenite del granito di Verampio si ottennero con il metodo di Laue dei fotogrammi che calcolati concordano pienamente con quelli ottenuti da Dickinson e Pauling su altre molibdeniti.

Il metodo del cristallo rotante ha permesso di identificare perfettamente laminette deformate del peso di 0,02 mgr. Questo metodo di analisi ha fra l'altro il vantaggio di lasciare inalterato il materiale di studio.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Giugno 1926.

---