

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. V, serie 6^a, 1^o sem., fasc. 10 — Roma, maggio, 1927.

STRUTTURA CRISTALLINA ED ATOMICA
DELL' IDRATO FERROSO

NOTA

DI

G. Natta e E. Casazza



ROMA

DOCT. GIOVANNI BARDE

TIPOGrafo DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1927

Chimica. — *Struttura cristallina ed atomica dell'idrato ferroso.* Nota di G. NATTA e E. CASAZZA presentata ⁽¹⁾ dal Socio G. BRUNI ⁽²⁾.

La struttura cristallina dell'idrato ferroso non era sino ad ora conosciuta. Dalle soluzioni dei sali ferrosi l'idrato precipita per azione degli alcali per lo più in una forma colloidale, formando dei geli tanto più rapidamente ossidabili quanto più è spinta la loro disidratazione. De Schulten ⁽³⁾ era però riuscito ad ottenere l'idrato cristallino, partendo dalle sue soluzioni in soda caustica concentratissime, sotto forma di corti prismi di aspetto esagonale, dei quali non aveva potuto determinare nessuna costante cristallografica.

Avendo già uno di noi applicato con successo i metodi röntgenografici nell'esame di altri idrati di metalli bivalenti ⁽⁴⁾ siamo stati indotti ad esaminare con gli stessi metodi l'idrato ferroso, allo scopo di identificarne la struttura cristallina ed atomica e di dimostrarne l'isomorfismo con gli idrati di magnesio, di nichelio, di manganese e di cobalto bivalenti.

Abbiamo esaminato col metodo delle polveri l'idrato precipitato, malgrado il suo apparente aspetto colloidale, confidando che, analogamente a molti altri colloidi inorganici, le dimensioni dei granuli risultassero sufficientemente grandi da permettere l'osservazione dei fenomeni di diffrazione dei raggi X come per le polveri cristalline.

Data la sua estrema ossidabilità, specialmente allo stato secco, abbiamo dovuto precipitare l'idrato a caldo sotto una atmosfera di idrogeno, l'abbiamo filtrato, lavato con acqua, alcool ed etere e seccato a 100° in corrente di idrogeno, usando un dispositivo appositamente costruito, tale da permettere che le varie operazioni ed i travasamenti potessero aver luogo senza che il precipitato, od il liquido sovrastante ad esso, venissero neppur momentaneamente a contatto con l'aria. L'idrato ferroso secco così ottenuto è piroforico ed anche allo stato compatto si arroventa spontaneamente appena viene a contatto con l'aria.

Si presentava perciò come un problema di non facile attuazione pratica riempirne un esile tubicino di un millimetro di diametro e lungo più

(1) Nella seduta del 15 maggio 1927.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(3) «Compt. Rend.» 109, 266, (1889).

(4) G. NATTA. *Struttura cristallina degli idrati di cadmio e di nichelio*, «Rend. Acc. Lincei», Vol. II, fasc. 6°, 2° sem. 495 (1925). G. NATTA e A. REINA, *Sugli ossidi e idrati del cobalto*, «Rend. Acc. Lincei», vol. IV, fasc. 6°, 2° sem., 48 (1926).

di un centimetro e mantenerlo inalterato per quasi due ore nelle nostre ordinarie camere di Debye a contatto con l'atmosfera. Per rivestirlo di una esile superficie protettiva lo abbiamo bagnato con una soluzione diluitissima di paraffina in benzolo ed abbiamo usato un tubicino di carta sottile previamente impermeabilizzato per immersione in una soluzione di bakelite e cottura a 180°.

Abbiamo usato come sorgente di raggi X un tubo ad elettroni, evacuato con i nostri mezzi, ad anticatodo di ferro, conformemente alla constatazione che quasi tutte le sostanze producono effetti di diffrazione più nitidi se vengono colpite da radiazioni della stessa lunghezza d'onda che emetterebbero se fossero impiegate come anticatodi.

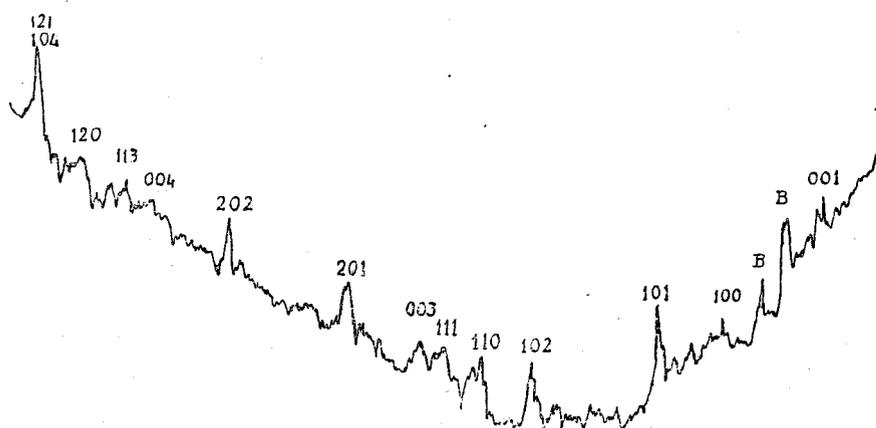


Fig. 1.

Il fotogramma ottenuto potè essere facilmente ordinato nei diagrammi di Hull per il sistema romboedrico, sebbene si presentasse affievolito per l'assorbimento dello strato protettivo di bachelite e reso meno semplice dalla sovrapposizione degli spettri di diffrazione della paraffina e della stessa bachelite. Nella microfotometria di tale fotogramma (fig. 1), ottenuta con il microfotometro di Kipp e Zonen, sono indicate con B le linee dovute a tali sostanze estranee.

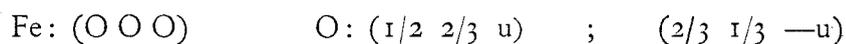
Tutte le altre linee del fotogramma si ordinano per un rapporto assiale $c/a = 1.38$.

Nella seguente tabella sono indicati, oltre ai seni degli angoli di riflessione, gli indici delle faccie secondo le notazioni Bravais-Miller, e i valori del lato a della cella elementare che si calcolano dai valori della distanza reticolare d delle singole faccie.

hilk	λ	sen $\theta/2$	d	a	Ioss.	I calcolata					
						u = 0.22	u = 0.25	u = 0.27	u = 0.28	u = 0.33	
0001	α	0.2208	4.375	3.16	md	2599	2136	1702	1979	726	
10 $\bar{1}$ 0	α	0.3535	2.733	3.15	d	855	855	855	855	855	
10 $\bar{1}$ 1	α	0.414	2.333	3.18	f	4623	5141	5457	5685	6256	
0002	—	—	—	—	—	20	12	24	27	143	
10 $\bar{1}$ 2	α	0.5519	1.753	3.24	f	3419	3432	3465	3399	3165	
11 $\bar{2}$ 0	α	0.6018	1.606	3.17	f	2319	2019	2319	2319	2319	
11 $\bar{2}$ 1	α	0.6383	1.514	3.22	md	1953	1605	1293	735	546	
0003	α	0.6604	1.463	3.18	md	63	184	316	500	616	
20 $\bar{2}$ 0	—	—	—	—	—	165	165	165	165	165	
20 $\bar{2}$ 1	}	α	0.725	1.332	3.22	m	2535	2408	2470	1772	1375
10 $\bar{1}$ 3											
20 $\bar{2}$ 2	α	0.810	1.194	3.23	f	2095	2073	2111	2070	1918	
0004	α	0.863	1.12	3.24	d	565	671	600	483	72	
11 $\bar{2}$ 3	α	0.878	1.101	3.25	d	462	1370	2337	3741	4607	
12 $\bar{3}$ 0	α	0.907	1.066	3.25	d	990	990	990	990	990	
12 $\bar{3}$ 1	}	α	0.932	1.037	3.24	ff	5878	5924	7342	7400	10184
10 $\bar{1}$ 4											

Il volume della cella elementare, assumendo $a = 3.24$ risulta $40,64 \times 10^{-24}$ cc. La densità calcolata, supponendo come per altri idrati, che la cella contenga una molecola, risulta 3.398.

Ho assunto come cella elementare la terza parte del prisma esagono di lato a contenente tre molecole $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Supposto che l'idrato ferroso appartenga alla classe oloedrica del sistema romboedrico, riferendoci alla teoria ^{di} gruppi di ricoprimento nello spazio, l'unica struttura possibile appare la seguente, definita dalle notazioni $3\text{Di}-3$:



Nella tabella sono indicati i valori delle intensità calcolate per tale struttura, ma per diversi valori del parametro u . L'accordo migliore con le intensità sperimentali (altezza dei massimi nella curva microfotometrica) appare per un valore di $u = 0.27$. Tale accordo inoltre conferma pienamente la struttura supposta.

Il parametro degli atomi di ossigeno sembrerebbe quindi alquanto maggiore di quello calcolato da Aminoff⁽¹⁾ per la brucite ($u = 0.22$), ma accorderebbe con quello calcolato da uno di noi per gli idrati di cadmio, di nichelio e di cobalto.

Nel diagramma della fig. 2 le curve tratteggiate e punteggiate rappresentano le intensità, calcolate per diversi valori di u , mentre la linea a tratto pieno indica l'intensità fotometrata.

Nel calcolo delle intensità si è supposto il potere diffusivo degli atomi

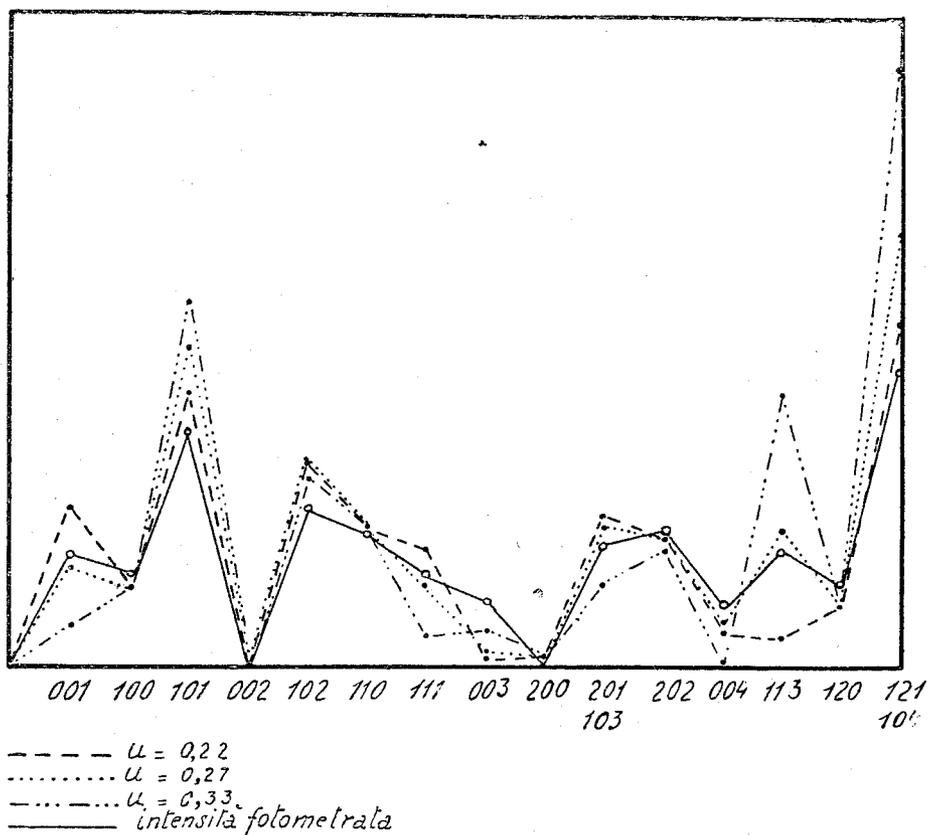


Fig. 2.

proporzionale non al loro numero atomico ma al numero degli elettroni dell'ione. Per il ferro bivalente tale numero è 24, per l'ossigeno è 10, mentre l'ione idrogeno perdendo l'unico elettrone esterno avrebbe un potere diffusivo nullo. Si è inoltre tenuto conto per il calcolo delle intensità dei vari fattori di correzione, dovuti al diametro del preparato e al fattore di polarizzazione, e del diverso fattore di struttura che nel sistema romboedrico presentano certe faccie a eguale distanza reticolare e quindi a riflessioni coincidenti, che differiscono per avere i primi due indici invertiti.

(1) G. AMINOFF, « Zeitschr. f. Kristallog. », 56, 506 (1921).

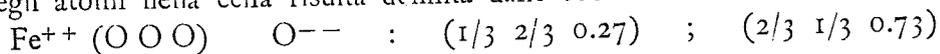
Dato l'elevato peso del metallo rispetto a quello dell'ossigeno, l'accordo, che come appare dal diagramma è più che soddisfacente per calcoli di questo genere, non sarebbe forse sufficiente a dimostrare la struttura ionica dell'idrato ferroso. Abbiamo perciò osservato come si dispongono gli atomi nel reticolo cristallino in base al loro diametro apparente dedotto da altre strutture note con certezza ed in base ai lavori di Wasastjerna⁽¹⁾.

Supposto il diametro dell'ione $O^{--} = 2.64 \text{ \AA}$ e supposta la tangenza degli atomi, risulta per il diametro apparente del $Fe^{++} = 1.88 \text{ \AA}$, valore che si avvicina a quello calcolato da Goldschmidt (1.64) per altri composti ferrosi⁽²⁾. I due centri delle sfere occupati dagli atomi di ossigeno distano di 2.81 \AA , ossia di ben poco più di quello che è il diametro dell'ione O^{--} . Rimane per l'ione H^+ lo spazio compreso entro una sfera di circa 0.9 \AA di raggio. Per una struttura non ionica, ammettendo rispettivamente che siano 2.52 e 1.20 \AA i diametri del ferro e dell'ossigeno, l'utilizzazione dello spazio reticolare appare molto peggiore.

Conclusioni. — Dall'esame con il metodo delle polveri e dallo studio delle intensità fotometrate l'idrato ferroso risulta appartenere cristallograficamente alla classe oloedrica del sistema romboedrico (3Di—3) con una struttura analoga a quella della brucite. La cella elementare contenente una molecola ha le dimensioni $a = 3.24$, $c = 4.47$, $c/a = 1.38$.

La densità calcolata risulta 3.40 .

Dal calcolo delle intensità delle singole linee di diffrazione la posizione degli atomi nella cella risulta definita dalle coordinate:



La struttura appare ionica.

(1) J. A. WASASTJERNA, « Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys. Math. » 1°, 38, 22 (1923).

(2) V. M. GOLDSCHMIDT, « Geoch. Verteilungsgesetze d. Elem. », 7°, 52, (1926).