

16
N A T T A G.

Costituzione degli idrossidi e degli idrati

II. Complessi contenenti acqua di coordinazione

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. IX

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928 - VI.

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi e degli idrati. -
II. Complessi contenenti acqua di coordinazione.

Nella prima nota pubblicata su questa Gazzetta, sulla costituzione degli idrossidi e degli idrati, avevo solo trattato della struttura reticolare di idrossidi propriamente detti, cioè di composti contenenti l'ione ossidrilico, e di questo avevo studiato, attraverso l'analisi röntgenografica di una numerosa serie di idrossidi di metalli bivalenti, il comportamento rispetto ai fenomeni dell'isomorfismo e della morfotropia, in relazione anche alle sue dimensioni geometriche, sperimentalmente determinate (¹).

Per determinare la funzione dell'acqua nei reticoli cristallini ho preso ora in esame certi idrati contenenti acqua di coordinazione o di cristallizzazione. In questa nota comunico appunto alcuni dati ottenuti dall'esame di complessi roseo cobaltici. In una prossima nota raccoglierò invece i risultati che ho ottenuto dall'esame di composti contemporaneamente idrossidi ed idrati, quali gli idrossidi di bario e di stronzio ottoidrati.

STRUTTURA CRISTALLINA DELL'IODURO ACQUOPENTAMMINOCOBALTICO
E DELL'IODURO ESAMMINOCOBALTICO.

Tra i numerosi complessi contenenti delle molecole di acqua, in sostituzione di gruppi coordinati, quali l'ammoniaca, il cianogeno, ecc. ho scelto per primo, per uno studio röntgenografico della sua intima costituzione reticolare, il composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$ perchè ha la proprietà di cristallizzare nel sistema cubico. Tale proprietà facilita notevolmente l'esame coi raggi X, permettendo l'impiego, per la determinazione delle esatte dimensioni reticolari, del metodo delle polveri che è difficilmente applicabile allo studio dei composti che posseggono contemporaneamente una struttura complessa ed una bassa simmetria.

Per stabilire poi quali analogie strutturali sussistano tra le due serie di complessi cobaltici luteo e roseo ho anche esaminato il composto $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$ che pure cristallizza nel sistema cubico in ottaedri, che an-

(¹) G. Natta, questa Gazzetta, 58, 344 (1928).

che apparentemente si diversificano per il colore meno intenso, da quelli del corrispondente composto della serie rosea.

L'esame di questi composti, spinto sino alla determinazione della distribuzione atomica, ci permette anche di ottenere una visione diretta dell'azione delle cosiddette valenze secondarie sulla posizione effettiva dei gruppi coordinati rispetto all'elemento coordinante e di portare nuovi contributi alla conferma sperimentale delle teorie di Werner. La sostituzione di una molecola di acqua ad una delle sei molecole di ammoniaca del complesso, portando ad una apparente disimmetria molecolare, che sembra mal conciliarsi con la alta simmetria cristallografica, rende più interessante lo studio anche da un punto di vista strettamente cristallografico: inoltre la differenza dei volumi molecolari dell'ammoniaca e dell'acqua dovrà produrre una deformazione nel reticolo primitivo, che solo il metodo delle polveri può valutare con esattezza.

Ho preparato i due ioduri complessi precipitandoli per azione di massa dalle soluzioni dei corrispondenti cloruri, mediante un grande eccesso di ioduro potassico, e li ho purificati con accurate ricristallizzazioni che mi permisero di ottenere dei cristalli con delle faccie di ottaedro di oltre due millimetri di lato e di raccogliere dei cristalli che presentavano ben formate le faccie di cubo, che per lo più non compaiono o sono poco sviluppate. Specialmente l'ioduro luteo forma con preferenza degli ottaedri con profonde tremie. Ma anche certi cristalli molto scheletriformi diedero degli ottimi fotogrammi di Laue, indicando che i cristallini geminati che compongono le tremie sono qui per lo più perfettamente parallelamente orientati.

Durante il corso di questo lavoro, comparvero alcune pubblicazioni ⁽²⁾ sulla struttura del complesso $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$, che espongono dei risultati pienamente concordanti con quelli da me ottenuti. Tralascio perciò la discussione della struttura dell'ioduro luteo, limitandomi ad esporre i fotogrammi ed i calcoli sull'ioduro roseo. Riporto soltanto, per il confronto delle dimensioni reticolari dei due complessi, il fotogramma delle polveri dell'ioduro esamminocobaltico, dovendosi, per evitare gli errori di osservazione dovuti ai diversi dispositivi sperimentali, prendere in esame fotogrammi ottenuti in identiche condizioni.

Ho eseguito fotogrammi di Laue secondo le faccie (001) e (111). In fig. 1, è rappresentato schematicamente un fotogramma ottenuto secondo una direzione normale alla faccia di cubo dell'ioduro acqueopentamminocobaltico e la relativa proiezione gnomonica disegnata in scala ri-

⁽²⁾ R. W. Wyckoff e T. P. Mc Cutcheon, Amer. Journ. Soc., 13, 224 (1927); H. Hentschel ed F. Rinne, Ber. Sächsisch. Akad. d. Wissenschaften (1927).

dotta. È evidente la simmetria cubica, mentre l'intensità relativa delle macchie di Laue fa prevedere un tipo di struttura simile a quella faccette centrate. Con lo stesso dispositivo è stato anche esaminato un cristallo dell'ioduro luteo. Il fotogramma è perfettamente identico a quello del-

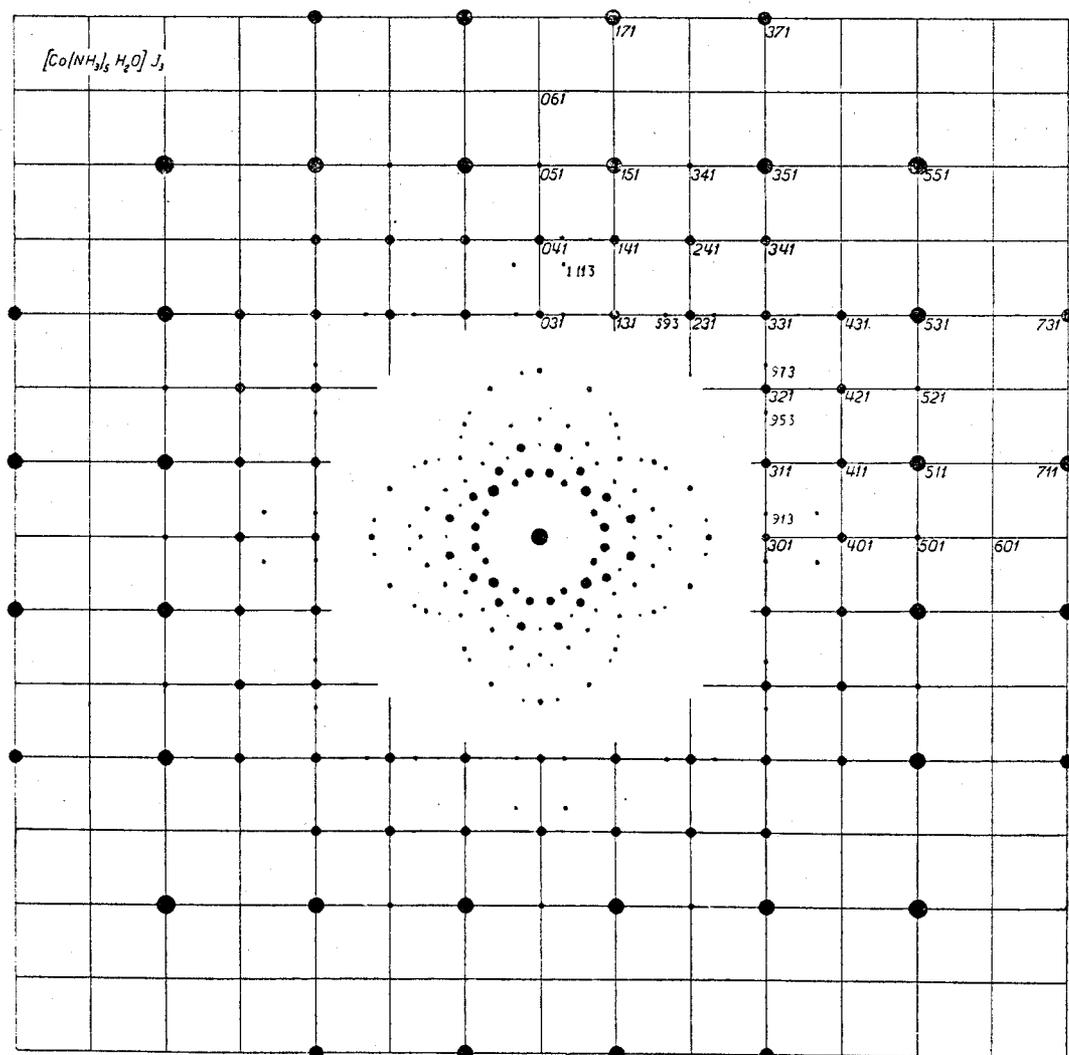


Fig. 1.

l'ioduro roseo, eccettuate quelle lievissime differenze di intensità che sono normalmente dovute alle leggere imperfezioni di centratura dei cristalli rispetto al fascio dei raggi incidenti.

La struttura dell'ioduro esamminocobaltico è stata esaurientemente discussa da Wickoff e da Hentschel e Rinne, che determinarono la posizione degli ioni cobalto ed iodio e degli atomi di azoto nella cella elementare contenente quattro molecole.

L'ioduro della serie roseo deve possedere una struttura analoga, potendosi estendere ad esso per la determinazione della struttura le stesse considerazioni che sono state portate da Wickoff e da Heutschel

in appoggio alla struttura dell'ioduro luteo, essendo perfettamente identiche come posizione ed intensità relativa le macchie dei fotogrammi di Laue dei due composti. La perfetta somiglianza di questi fotogrammi si può soltanto attribuire al basso e identico peso molecolare dei gruppi NH_3 e H_2O , che egualmente contribuiscono sulla intensità delle radiazioni riflesse, ed alla quasi identica posizione che gli atomi costituenti devono possedere nei reticoli dei due complessi.

TAB. 1. — Laue di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3$ secondo la (001).

h k l	Intensità media	n λ	h k l	Intensità media	n λ
3 0 1	d	2,165	5 3 1	ff	0,620
3 1 1	m	1,962	5 4 1	—	0,516
3 2 1	m	1,490	5 5 1	ff	0,428
3 3 1	mf	1,144	7 0 1	—	0,433
4 0 1	m	1,278	7 1 1	ff	0,428
4 1 1	mf	1,202	7 3 1	f	0,364
4 2 1	mf	0,990	7 5 1	(d)	0,312
4 3 1	m	0,837	9 1 3	dd	0,716
4 4 1	—	0,657	9 5 3	dd	0,567
5 0 1	dd	0,837	9 7 3	dd	0,513
5 1 1	ff	0,805	11 1 3	dd	0,592
5 2 1	—	0,724			

Nella tabella I sono raccolti, per un fotogramma ottenuto secondo la faccia (0 0 1) gli indici delle faccie che hanno fornito macchie di Laue. l'intensità di queste, le lunghezze d'onda relative $n\lambda$ calcolate ammettendo che il lato del cubetto elementare sia di $10,84 \text{ \AA}$ (valore che come vedremo in seguito è stato calcolato con il metodo delle polveri).

Il fotogramma era stato ottenuto usando le radiazioni emesse da un anticatodo di tungsteno sotto una tensione di 60 KV., tensione alla quale corrisponde un λ min. inferiore alla minima lunghezza d'onda calcolata in base al fotogramma. Le dimensioni vere della cella elementare corrispondono perciò al valore calcolato col metodo delle polveri, e non ad un multiplo di esso.

La disposizione degli atomi nella cella elementare, per quel che riguarda gli atomi di cobalto e di iodio, corrisponde ad una speciale di-

sposizione che comprende i due tipi del salgemma e della fluorite (fig. 2). Ogni atomo di cobalto, per l'ioduro luteo, è centro di un ottaedro nei cui vertici sono poste le molecole di ammoniaca. Nell'ioduro roseo si deve ammettere che una delle sei molecole di ammoniaca dell'ioduro luteo sia indifferentemente sostituita da una molecola di acqua senza che perciò sia sostanzialmente alterata la struttura cristallina.

La posizione degli atomi nella cella rappresentata in fig. 2 risulta definita dalle seguenti coordinate:

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

$$\begin{aligned} (\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}) &= (x_s + u \ y_s \ z_s); (x_s - u \ y_s \ z_s); (x_s \ y_s + u \ z_s). \\ &\quad (x_s \ y_s - u \ z_s); (x_s \ y_s \ z_s + u); (x_s \ y_s \ z_s - u). \end{aligned}$$

dove X_s Y_s Z_s sono le coordinate dell'atomo di cobalto. Per avere le posizioni di tutti i 18 gruppi coordinati, basta sostituire a X_s Y_s Z_s le coordinate su indicate per la posizione degli atomi di cobalto.

Dal punto di vista cristallografico si potrebbe perciò ammettere che l'ammoniaca e l'acqua rappresentino in questi tipi di composti due gruppi isomorfi, in quanto sono l'un l'altro sostituibili senza alterare la simmetria e la struttura reticolare dei due composti e in quanto questi sono capaci di fornire soluzioni solide tra di loro in tutti i rapporti.

Ma le dimensioni spaziali del gruppo NH_3 sono leggermente mag-

giori di quello H_2O , come si osserva anche dall'esame della struttura dell'ammoniaca solida e del ghiaccio; si dovrebbe perciò osservare una leggera differenza nelle dimensioni reticolari dei composti luteo e

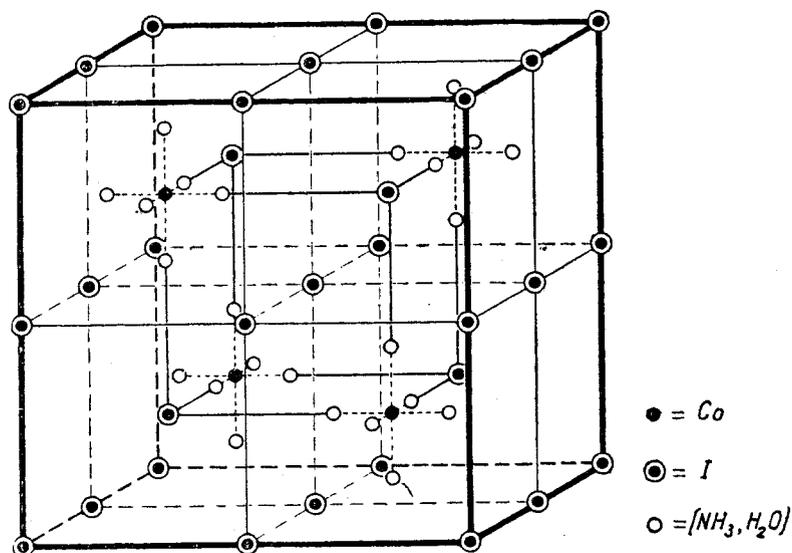


Fig. 2.

roseo. Non essendo facile col metodo del cristallo rotante ottenere dei valori molto esatti, come sarebbero qui richiesti, per quel che riguarda la grandezza della cella elementare, ho esaminati i due sali finemente macinati col metodo delle polveri. Ho usato un tubo per raggi X Philips ad anticatodo ricambiabile, ad elettroni. Ottenni i migliori fotogrammi impiegando la radiazione emessa sotto una tensione di 30 35 Kvolts da un anticatodo di cobalto. Si è usato un tipo di camera rigida e di precisione, che ho descritto in una precedente nota.

TAB. 2. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$.

sen $\theta/2$	Intensità	d	h k l	a	K
0,2386	f	3,743	2 2 0	10,58	α
0,3007	md	2,972	3 0 2	10,74	»
0,3322	m	2,690	4 0 0	10,76	»
0,3487	d	2,562	1 1 2	—	β
0,7777	d	2,366	2 2 0	—	»
0,4052	md	2,205	2 2 4	10,81	α
0,4688	md	1,906	4 4 0	10,79	»
0,5227	md	1,709	2 0 6	10,83	»
0,5593	ddd	1,598	2 4 6	—	β
0,6178	f	1,446	2 4 6	10,82	α
0,6604	md	1,354	6 0 8	10,83	»
0,6995	d	1,278	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 2\ 8 \\ 0\ 6\ 6 \end{array} \right.$	10,84	»
0,7370	m	1,212	4 0 8	10,84	»
0,7732	m	1,156	4 6 6	10,84	»
0,8090	dd	1,103	4 4 8	10,80	»
0,8413	dd	1,062	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 0\ 10 \\ 2\ 6\ 8 \end{array} \right.$	10,83	»
0,8617	ddd	1,037	2 2 10	10,80	»
0,9025	d	0,990	2 4 10	10,84	»

Nella tabella II sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$, nella tabella III quelli corrispondenti del $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$. Le linee dei fotogrammi sono in posizioni pochissimo diverse. Con

una lettura molto accurata si è potuto osservare che le linee del complesso acqueoamminico sono leggermente più allontanate (di qualche decimo di millimetro) dalla macchia centrale, e perciò corrispondono ad angoli di riflessione leggermente maggiori.

TAB. 3. — $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$.

sen $\theta/2$	Intensità	d	h k l	a	K
0,2045	m	4,363	2 2 0	—	β
0,2335	f	3,822	2 2 0	10,81	α
0,2740	d	3,257	3 1 1	10,80	»
0,2983	d	2,992	3 0 2	10,80	»
0,3305	d	2,701	4 0 0	10,80	»
0,3633	d	2,456	2 2 4	—	β
0,3811	d	2,342	4 0 4	—	»
0,4027	f	2,216	2 2 4	10,86	α
0,4645	mf	1,921	4 0 4	10,82	»
0,5210	mf	1,713	2 0 6	10,84	»
0,5578	d	1,600	2 2 6	10,83	»
0,5696	dd	1,566	4 4 4	10,86	»
0,6135	ff	1,455	2 4 6	10,88	»
0,6978	mf	1,279	$\left. \begin{array}{l} 6 6 0 \\ 2 2 8 \end{array} \right\}$	10,85	»
0,7350	m	1,214	4 0 8	10,86	»
0,7705	m	1,158	4 6 6	10,87	»
0,7828	d	1,140	9 1 1	10,86	»
0,8048	m	1,109	$\left. \begin{array}{l} 4 4 8 \\ 2 6 4 \end{array} \right\}$	10,86	»
0,8378	m	1,065	2 0 10	10,87	»
0,8987	m	0,994	2 4 10	10,89	»

Nelle tabelle sono indicati i seni degli angoli di riflessione sperimentali, le distanze reticolari, gli indici delle faccie corrispondenti ed il lato della cella elementare. Nel calcolo di quest'ultimo non si è introdotta la correzione per il diametro del preparato, che è trascurabile (per la grande trasparenza ai raggi X dei prodotti esaminati, dovuta

al loro basso peso specifico) specialmente se si assume come valore corretto di a quello limite a cui tendono i valori sperimentali di a per angoli di riflessione tendenti a 180° .

Per il $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$ troviamo un lato della cella elementare di 10,88 Å, valore pienamente concordante con quello determinato da Wickoff, ma leggermente inferiore a quello dato da Hentschel e Rinne (10,91).

Per il $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$ si calcola un lato della cella elementare inferiore, e precisamente di 10,84 Å. La cella contiene pure 4 molecole. Il volume di essa è di 1273.10^{-24} cc. Ponendo $1,66.10^{-24}$ gr. come peso assoluto dell'atomo di idrogeno, si calcola per la densità 2,828 valore leggermente superiore a quello che si calcola per il composto luteo (2,810). La minima distanza Co-I e I-I risulta 4,695 Å.

Ho in corso l'esame di altri complessi acqueocobaltiamminici e di essi riferirò in una prossima nota.

CONCLUSIONI.

Sono stati esaminati coi raggi X con il metodo di Laue, con quello delle polveri i complessi $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{I}_3$. Cristallizzano entrambi nel sistema cubico con celle elementari contenenti 4 molecole aventi rispettivamente un lato di 10,88 e 10,84 Å. Hanno una densità calcolata di 2,83 e 2,81.

I due complessi presentano analoga struttura reticolare. Ogni atomo di cobalto è centro di un ottaedro i cui vertici sono occupati dai centri dei gruppi coordinati NH_3 e H_2O , che si comportano come due gruppi isomorfi.

La sostituzione di una molecola di NH_3 con una molecola d'acqua porta ad una contrazione lieve del reticolo, che rimane per il resto invariato.

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