

7

N A T T A G.

---

# Costituzione degli idrossidi ed idrati. -

Nota III. Sull'idrossido di stronzio ottoidrato

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. ~~XVI~~

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1928 - VII.

NATTA G. — Costituzione degli idrossidi ed idrati. - Nota III.  
Sull'idrossido di stronzio ottoidrato.

Determinate le dimensioni del gruppo ossidrilico ed il suo comportamento nei composti con i cationi bivalenti dal punto di vista dell'isomorfismo e della morfotropia <sup>(1)</sup>, stabilita la funzione dell'acqua di coordinazione nel reticolo dei complessi roseocobaltici <sup>(2)</sup>, ho iniziato ora lo studio di composti contenenti dell'acqua di cristallizzazione.

Mentre già altri sperimentatori con i metodi di esame della struttura cristallina coi raggi X avevano potuto determinare esattamente la posizione del gruppo CN, NH<sub>3</sub>, Cl nei reticoli cristallini di complessi cianici, cobaltiamminici, cloroplatinici, non si era sinora osservato sperimentalmente come si dispone l'acqua nei reticoli degli idrati.

Benchè siano stati già esaminati con i metodi dell'analisi röntgenografica numerosi composti contenenti dell'acqua di cristallizzazione, la posizione di essa nel reticolo e le sue dimensioni esatte non sono state per nessuno di essi determinate direttamente e confermate in base al calcolo del fattore di struttura per l'intensità delle riflessioni, ma sono state in certi casi, come per gli allumi <sup>(3)</sup> supposte solo in base a considerazioni indirette basate per lo più sulla simmetria del composto e sugli spazi disponibili nell'interno dei reticoli.

Per certi idrati poi, che possono avere un contenuto variabile di acqua, la cui tensione di vapore varia con continuità con la composizione, era stato osservato che la forma e le dimensioni del reticolo non si alterano durante la disidratazione o tutt'al più subiscono deformazioni lievissime. Per gli acidi stannici, ad es. <sup>(4)</sup>, sono stati riscontrati gli stessi spettri di diffrazione che per l'ossido stannico anidro colla sola differenza che le bande risultano più allargate e sfumate per il minor sviluppo dei germi cristallini.

Ritenendo invece che l'acqua debba avere nei reticoli della maggior parte degli idrati una posizione determinata e dipendente sopra-

<sup>(1)</sup> G. Natta, questa Gazzetta, 58, 344 (1928).    <sup>(2)</sup> G. Natta, questa Gazzetta, 58, 619 (1928).    <sup>(3)</sup> T. Terada, Proc. Math. Phys. Soc. Tokio, 7, 299 (1914); 28, 151 (1927); Forster, Phys. Zeit.; H. Schjelderup, Ann. Physik., 54, 146 (1917); P. Niggli, Phys. Zeitsch., 19, 225 (1918); R. W. Wickoff, Z. Krist., 57, 595 (1923); J. Cork, Phil. Mag., 668 (1927); L. Vegard, Ann. Physik., 85, 1152 (1928).  
<sup>(4)</sup> E. Posnjak, J. Physikal Chem., 30, 1073 (1926).

Ho esaminato tale composto coi raggi X col metodo di Laue, con quello del cristallo rotante ed anche con quello delle polveri.

Per evitare durante l'esame coi raggi X l'alterazione dei cristalli, ho umettato la superficie di essi, ottenuti per ricristallizzazione dalla soluzione acquosa, con dell'olio di paraffina, che formando un sottile velo superficiale ne impedisce la carbonatazione e l'eventuale sfioritura superficiale.

I fotogrammi di Laue furono eseguiti dirigendo un fascio di raggi emessi da un anticatodo di tungsteno, sotto una tensione di 60 kw., normalmente alle faccie (100) e (001). Quello eseguito secondo la faccia (001) presenta una simmetria tetragonale perfetta ed ha un aspetto caratteristico per la grande uniformità nell'intensità delle diverse macchie di certe zone.

I fotogrammi secondo la (100) presentano invece due piani di simmetria binaria perfetta. Si deduce da ciò che i cristalli esaminati appartengono ad una delle tre classi del sistema tetragonale a maggiore simmetria röntgenografica confermando quindi le ipotesi dei vecchi cristallografi.

Non concordano invece i dati di questi ultimi sul rapporto assiale con quello da noi determinato in base al fotogramma di Laue secondo la faccia (001) e calcolato pure in base alla proiezione gnomonica del fotogramma di Laue secondo la (100).

I seni degli angoli di riflessione delle principali macchie del fotogramma di Laue secondo la (001) sono raccolti nella tabella N. I. Dalle faccie ad indici (m 0 1) e (n n 1) si calcola rispettivamente colle formule :

$$c/a = m \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \quad \text{e} \quad c/a = \sqrt{2n^2} \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}$$

come valore medio un  $c/a$  di 0,906.

TABELLA I. — Laue secondo (001).

h k l	I	L <sub>corr.</sub>	sen $\theta/2$	d	n $\lambda$
401	ff	2,932	0,263	1,641	0,811
812	m	2 910	0,261	0,768	0,400
411	f	2,830	0,255	1 501	0,765
421	mf	2,582	0,231	1 390	0,664
431	mf	2,278	0,213	1,234	0,530
441	f	1,873	0 205	1,110	0,455
501	m	2 267	0,211	1,250	0,526
511	m	2 220	0,208	1,225	0,510
521	m	2,088	0,197	1,164	0,459
531	m	1,915	0,185	1,077	0,398
541	md	1,725	0,164	0,984	0,324
551	d	1,507	0,146	0,894	0,261
601	mf	1,863	0,178	1,057	0,373
611	mf	1,840	0,176	1,026	0,360
621	mf	1,754	0,167	0,996	0,332
631	md	1,662	0,159	0,942	0,299
641	d	1,615	0,155	0,877	0,272
651	dd	1,478	0,143	0,818	0,234
701	dd	1,586	0,153	0,904	0,276
711	ddd	1,580	0,152	0,899	0,273
721	ddd	1,532	0,148	0,870	0,254
821	md	1,327	0,129	0,769	0,243
(841)	(md)	(1,217)	(0,1 8)	(0,710)	(0,163)

Tale valore del rapporto assiale viene pienamente confermato dal calcolo del fotogramma ottenuto con il metodo delle polveri. Questo è stato ottenuto fotografando l'idrato finemente macinato, contenuto in un tubetto di un mm. di diametro di carta esilissima, bakelizzata per evitare la carbonatazione, con la radiazione emessa sotto una tensione di 35-37 kw. dall'anticatodo di rame di un tubo Philips ad elettroni, del tipo ad anticatodi intercambiabili.

I fotogrammi delle polveri poco nitidi e molto ricchi di linee non permettono una buona stima delle intensità delle singole riflessioni, ma

permettono di stabilire con sufficiente esattezza gli angoli di riflessione. Tutte le linee si ordinano facilmente sui diagrammi di Hull pel sistema tetragonale per un rapporto assiale di 0,906, confermando il valore determinato col metodo di Laue.

TABELLA II. — Fotogramma delle polveri. Cu/ant.

sen $\theta/2$	I	d	h k l	a	sen $\theta/2$	I	d	h k l	a
0,1357	d	5,677	001	6,26	0,6880	m	1,119	440 115-334	6,33 6,38
0,1787	m	4,310	101	6,28	0,7056	d	1,092	522 530	6,36 6,37
0,2434	d	3,162	200	6,32	0,7223	d	1,065	125-404 503-433	6,35 6,38
0,2940	md	2,619	102	6,34	0,7525	d	1,022	225 352	6,32 6,38
0,3435	m	2,242	220	6,35	0,7680	dd	1,003	523 315-602	6,34 6,38
0,3663	d	2,101	300	6,30	0,8027	dd	0,959	006 504-434	6,35 6,39
0,3824	f	2,013	122	6,33	0,8226	d	0,948	533-630 542 116	6,36 6,41 6,42
0,4067	m	1,894	131	6,32	0,8582	md	0,897	425 623 551	6,37 6,40 6,41
0,4382	m	1,757	222 113 230	6,31 6,33 6,34	0,8818	d	0,874	641 534 316	6,37 6,39 6,42
0,4572	d	1,684	231	6,33	0,8985	md	0,857	505 435-604 633	6,38 6,38 6,41
0,4693	d	1,640	132 203	6,32 6,34	0,9064	dd	0,850	515-614 326	6,39 6,41
0,4848	md	1,588	123 400	6,33 6,35	0,9160	dd	0,841	722 730	6,39 6,40
0,5043	d	1,527	401	6,32	0,9225	md	0,834	731 525-624	6,41 6,43
0,5180	dd	1,486	411	6,33	0,9345	m	0,824	406 107-416 553-713	6,38 6,42 6,43
0,5358	d	1,437	004	6,34	0,960	mf	0,802	207 426 723-800 535-634	6,36 6,36 6,42 6,43
0,5546	md	1,388	402 133	6,34 6,36					
0,5793	d	1,329	332	6,36					
0,6034	d	1,275	124 340 500	6,32 6,38					
0,6195	md	1,243	150 501-341	6,34 6,37					
0,6320	dd	1,218	511	6,36					
0,6597	m	1,167	314 502	6,34 6,36					
0,6709	m	1,147	005 512	6,34 6,36					

Tale valore del rapporto assiale differisce notevolmente da quello dato dai vecchi cristallografi che è 0,6407. Tale diversità può essere però facilmente spiegata, ammettendo che i cristallografi abbiano usato degli assi X ed Y di riferimento ruotati di  $45^\circ$  rispetto ai nostri. Difatti noi calcoleremmo un c/a di 0,6402 per una cella elementare circoscritta a quella da noi prima proposta.

Che il valore 0,906 sia più attendibile di quello 0,6407 verrà poi dimostrato in base al calcolo della grandezza della cella elementare e delle lunghezze d'onda corrispondenti alle macchie dei fotogrammi di Laue.

Il lato della cella elementare è stato calcolato in base ai fotogrammi delle polveri ed a quelli del cristallo rotante. Questi ultimi sono stati ottenuti usando la radiazione di un tubo Coolidge ad elettroni ad anticatodo di rame. Data la larghezza notevole dei cristalli impiegati ed il diverso dispositivo sperimentale, dobbiamo ritenere più esatti i valori delle costanti reticolari determinati dal calcolo del fotogramma delle polveri. In tabella N. 2 sono appunto raccolti i valori dei seni degli angoli di riflessione, delle distanze reticolari, degli indici delle faccie riflettenti ed i valori calcolati per la distanza (001) indicata con  $a$ .

TABELLA III. — Cristallo rotante secondo (001) Fe/ant.

sen $\theta/2$	I	d	h k l	a	S per $v = 0,25$	
					u = 0,29	u = 0,30
0,1736	f	5,571	001	6,14	56	56
0,3371	mf	2,868	002	6,30	24	24
0,3730	mf	2,592	102	6,28	55	60
0,5005	mf	1,915	003	6,33	56	56
0,5254	m	1,841	103	6,36	36	36
0,5920	md	1,633	203	6,31	56	56
0,6045	d	1,453	004 $\beta$	6,40	—	—
0,6653	f	1,453	004 $\alpha$	6,40	136	136
0,6845	f	1,412	303	6,30	36	36
			104	6,38	17	11
0,7372	d	1,312	204	6,35	14	16
0,7675	dd	1,144	105 $\beta$	6,38	—	—
0,8120	mf	1,192	304	6,35	89	100
0,8358	mf	1,157	005	6,37	56	56
0,8477	f	1,142	105 $\alpha$	6,37	36	36
0,8870	mf	1,091	205	6,39	56	56
0,9521	mf	1,016	305	6,37	36	36

In tabella N. 3 e N. 4 sono raccolti invece i valori ottenuti dal calcolo di fotogrammi del cristallo rotante e rispettivamente ottenuti facendo ruotare attorno ad uno degli assi di simmetria binari, posto normalmente al fascio di raggi X, la faccia (001), e attorno all'asse di simmetria quaternaria la faccia (100).

Per il lato  $a$  della cella elementare si calcola dal fotogramma delle polveri 6,41 Å. L'altezza  $c$  della cella elementare risulta 5,807 Å.

Il volume risulta  $238,6 \cdot 10^{-24}$  cmc.

TABELLA IV. — Cristallo rotante secondo la (100) Fe/ant.

sen $\theta/2$	I	d	h k l	a	S per $v = 0,25$	
					u = 0,29	u = 0,30
0,1547	d	6,254	100	6,25	17	11
0,2283	d	4,235	101	6,30	36	36
0,3090	d	3,129	200	6,26	17	16
0,3485	m	2,773	201	6,33	56	56
0,4539	f	2,131	202	6,30	126	128
0,4592	f	2,105	300	6,32	90	100
0,4879	mf	1,982	301	6,33	36	36
0,5678	md	1,703	302	6,34	17	29
0,6127	mf	1,578	400	6,31	100	80
0,6360	mf	1,520	401	6,31	56	56
0,7005	mf	1,381	(303) 402	(6,19) 6,32	36 12	36 32
0,7637	d	1,267	500	6,33	33	44
0,7860	m	1,230	501	6,30	36	36
0,7965	m	1,213	403	6,30	56	56
0,8377	ff	1,154	502	6,31	105	116
0,9114	m	1,061	404	6,32	100	80
0,9185	mf	1,053	600 503	6,32 6,30	48 36	80 36
0,9340	mf	1,035	601	6,32	56	56

Essendo  $441 \cdot 10^{-24}$  gr. il peso assoluto della molecola dell'idrossido di stronzio ottoidrato, soltanto ammettendo che la cella elementare contenga una molecola di questo, si può calcolare un valore della densità corrispondente a quello sperimentale.

Il valore calcolato in base alle costanti reticolari su indicate risulta infatti 1,85, mentre quello sperimentale indicato nella letteratura è, solo leggermente superiore (1,885).

Risulterebbe perciò che la cella elementare contiene una molecola  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Per stabilire che tale cella non abbia un lato di base od una altezza  $n$  volte maggiore di quelli determinati coi metodi delle polveri e del cristallo rotante e che quindi non contenga un numero multiplo di molecole, abbiamo calcolato in base a dette costanti reticolari, le lunghezze d'onda delle riflessioni più interne del fotogramma di Laue. Per nessuna di queste, come risulta dall'ultima colonna della tabella N, 1, si calcola una lunghezza d'onda inferiore a quella minima che l'anticatodo di tungsteno può emettere alla tensione usata ossia 0,17 Å.

La presenza nel fotogramma della faccia (841) che per un Laue centrato corrisponderebbe ad una lunghezza d'onda vicina a quella limite può essere dovuta alla leggera scentratura del cristallo. Infatti delle 8 faccie corrispondenti (841), (481), ( $\bar{8}41$ ), ( $8\bar{4}1$ ), ( $\bar{8}\bar{4}1$ ), ( $\bar{4}81$ ), ( $4\bar{8}1$ ), ( $\bar{4}\bar{8}1$ ) solo compaiono nel fotogramma quelle che appartengono a due quadranti.

Vengono così confermate anche dal metodo di Laue le costanti reticolari trovate con il metodo delle polveri e del cristallo rotante.

#### DISCUSSIONE DELLA DISTRIBUZIONE ATOMICA.

Dal fotogramma di Laue risulta, come si è già accennato, che l'idrossido di stronzio ottoidrato appartiene ad una delle tre classi a maggiore simmetria del sistema tetragonale. Tenuto pure presente che la cella elementare contiene una sola molecola, il numero dei tipi di struttura possibili risulta limitato. L'osservazione delle intensità sperimentali delle macchie di Laue e del cristallo rotante forniscono inoltre dei dati importanti per la determinazione delle disposizioni degli atomi nel reticolo.

Disponendo i tre assi cartesiani paralleli agli spigoli della cella elementare e ponendo l'origine nel centro dell'atomo di stronzio, la posizione di questo è espressa dalle coordinate (000). Supponendo inizialmente che le 8 otto molecole di acqua di cristallizzazione occupino posizioni equivalenti nel reticolo, e trascurando per ora gli atomi di idrogeno, che non possono influire in modo sensibile sull'intensità delle riflessioni singole, la disposizione degli otto atomi di ossigeno deve corrispondere ad una delle tre ipotesi:

- A)  $(0 \ u \ v)$ ;  $(0 \ -u \ v)$ ;  $(0 \ -u \ -v)$ ;  $(0 \ u \ -v)$   
 $(u \ 0 \ v)$ ;  $(-u \ 0 \ v)$ ;  $(-u \ 0 \ -v)$ ;  $(u \ 0 \ -v)$ .
- B)  $(u \ u \ v)$ ;  $(u \ -u \ v)$ ;  $(-u \ u \ v)$ ;  $(-u \ -u \ v)$ .  
 $(u \ u \ -v)$ ;  $(u \ -u \ -v)$ ;  $(-u \ u \ -v)$ ;  $(-u \ -u \ -v)$ .
- C)  $(\frac{1}{2} \ u \ v)$ ;  $(\frac{1}{2} \ -u \ v)$ ;  $(u \ \frac{1}{2} \ v)$ ;  $(-u \ \frac{1}{2} \ v)$   
 $(\frac{1}{2} \ u \ -v)$ ;  $(\frac{1}{2} \ -u \ -v)$ ;  $(u \ \frac{1}{2} \ -v)$ ;  $(-u \ \frac{1}{2} \ -v)$ .

Se si osserva l'intensità delle macchie dei fotogrammi di Laue, si nota che le zone interne di questi, che corrispondono a riflessioni aventi una lunghezza d'onda  $\eta \lambda$  minore di  $0,40 \text{ \AA}$ , e per le quali il terzo indice è uguale ad uno, appaiono costituite da punti tutti di intensità poco diverse regolarmente decrescenti con la lunghezza d'onda.

Astraendo per ora dall'influenza dei due ossidrili, si osserva che il fattore di struttura di tali faccie diventa costante, supponendo per qualsiasi delle ipotesi: A) B) e C) che  $v$  possieda un valore eguale a  $0,25$ .

Infatti, per tutte le faccie a terzo indice dispari, estendendo la sommatoria alle sole  $m$  molecole di acqua, risulta per  $v = 0,25$ :

$$\sum_{i_s}^m N_s e^{-z\pi n(hx_s + Ky_s + lz_s)} = 0$$

e quindi diventa, astraendo dall'azione degli ossidrili, il fattore di struttura eguale ad una costante.

Consideriamo ora le zone del fotogramma di Laue costituite da riflessioni dovute a lunghezze d'onda  $\eta \lambda < 0,40 \text{ \AA}$ .

Disponiamo solo di poche zone che soddisfino a questi requisiti e soltanto di quelle formate rispettivamente dalle faccie  $(6 \ n \ 1)$ ,  $(7 \ n \ 1)$ ,  $(8 \ n \ 1)$ , dove  $n$  è un numero intero qualsiasi. Mentre la zona  $(7 \ n \ 1)$  presenta riflessioni molto deboli, lo stesso non accade per la  $(6 \ n \ 1)$  e la  $(8 \ n \ 1)$ . Per quest'ultima zona risultano forti le macchie  $(821)$  e  $(841)$  mentre sono impercettibili le  $(811)$  e  $(831)$ .

Le ipotesi più probabili da noi considerate per la posizione dei gruppi ossidrili, compatibili con la simmetria cristallografica, sono quelle definite dalle seguenti coordinate:

- a)  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ p)$ ;  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ -p)$ ;  
b)  $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ ;  $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ ;  
c)  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ ;  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ ;  
d)  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ ;  $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ ;  
e)  $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ ;  
f)  $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ .

Le ipotesi *c*), *d*), *e*), *f*), sono a priori da scartarsi perchè portano per le faccie aventi tre indici dispari, ad intensità che sono in contrasto con quelle sperimentali.

Nella tabella N. 5 sono raccolti i valori dei fattori di struttura *S*, secondo le varie ipotesi, per le faccie a terzo indice eguale ad uno, supponendo però sempre che il valore *v*, che definisce la terza coordinata degli ossigeni dell'acqua di cristallizzazione, sia sempre eguale a 0,25.

TABELLA V.

h k l	S calcolato per la struttura:					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
2m n 1	$36 - 20 \cos 2\pi p$	36	36	36	36	16
2m 2n 1	$36 + 20 \cos 2\pi p$	56	36	16	16	36
m n 1	$36 + 20 \cos 2\pi p$	16	36	56	56	36
m 2n 1	$36 - 20 \cos 2\pi p$	36	36	36	36	16

Per gli indici *m* ed *n* si possono porre, nella tabella N. 5 dei numeri interi dispari qualsiasi.

Dai valori di questa tabella risulta che tenendo fissa la precedente ipotesi per quel che riguarda la posizione delle molecole di acqua, la ipotesi *b*) è l'unica che non è in disaccordo con le osservazioni dei fotogrammi di Laue. Infatti l'intensità sperimentale delle macchie di Laue è approssimativamente proporzionale a

$$K \frac{S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 a^2/c^2}}$$

dove *s* è il fattore di struttura e *k* è un fattore, dipendente soprattutto dalla intensità primaria e quindi dalla lunghezza d'onda della riflessione considerata, decrescente fortemente col decrescere di questa da 0,40 Å al  $\lambda$  minimo.

Viene così giustificata la maggiore intensità delle faccie (821) e (841) rispetto alle (811) e (431) e la intensità minore della zona (7 n 1) rispetto alla (6 n 1).

Per determinare le coordinate che definiscono esattamente la posizione delle molecole di acqua nel reticolo abbiamo supposto che gli

atomi di ossigeno occupino la posizione indicata in *B*). Che l'ipotesi *A*) sia meno probabile appare, oltre che dal calcolo del fattore di struttura, anche dalla peggiore utilizzazione dello spazio reticolare che ne consegue e dalla intersezione che si verificherebbe tra le sfere di azione degli ossigeni dell'ossidrile e dell'acqua. La ipotesi *C*) è per le stesse ragioni pure incompatibile con una posizione degli ossidrili definita dall'ipotesi *b*).

Per determinare il valore del parametro *u* e per confermare quello del parametro *v*, abbiamo osservato le intensità sperimentali di appositi fotogrammi, ottenuti col metodo del cristallo rotante facendo eseguire alle faccie (001) e (100) soltanto delle piccole rotazioni, per ottenere dei fotogrammi che contengano soltanto delle riflessioni di ordine superiore dei piani considerati e siano il più possibile esenti da riflessioni d'altre faccie del cristallo.

TABELLA VI.

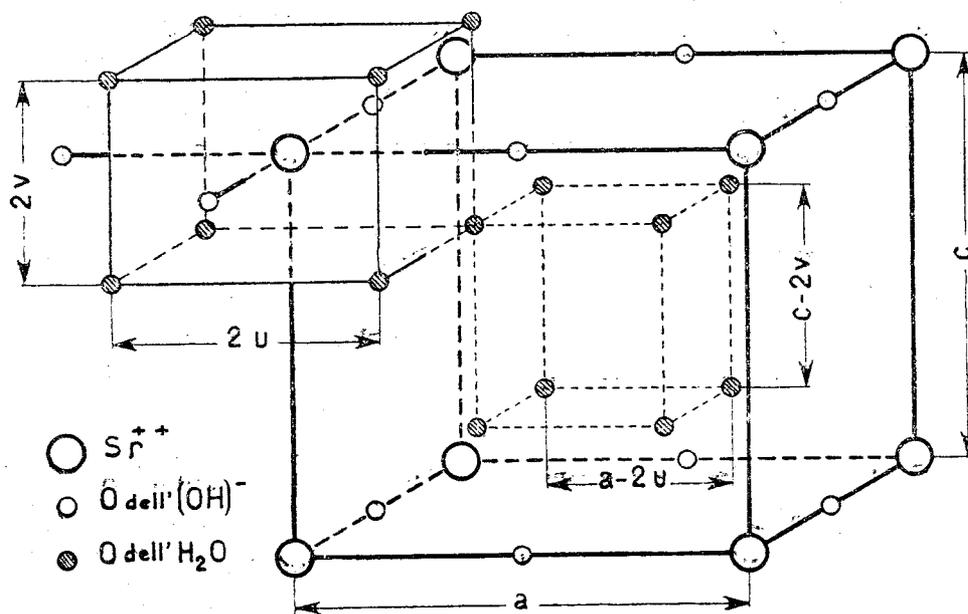
h k l	I	$\frac{S}{n}$ calcolato per u =					
		0,33	0,31	0,30	0,29	0,25	0,20
100	mf	4	16	11	17	26	44
200	m	8	1	8	8,5	12	2
300	f	39	36	33	30	12	4
400	mf	4	15	20	25	34	16
500	d	1	8	8,5	6	7	17

Nella tabella N. 6 e N. 7 sono raccolti i diversi valori di  $\frac{S}{n}$  per i diversi valori dei parametri *u* e *v*, rispettivamente per le riflessioni di ordine *n* delle faccie (001) e (100), e sono confrontati con le intensità medie risultanti da vari fotogrammi. Si osserva il miglior accordo per *v* = 0,25, valore che avevamo già supposto dal solo esame dei fotogrammi di Laue, mentre per il parametro *u* il miglior accordo tra intensità osservate ed  $\frac{S}{n}$  si avrebbe per valori compresi tra 0,29 e 0,30.

TABELLA VII.

h k l	I	$\frac{S}{n}$ calcolato per $v =$					
		0,33	0,31	0,29	0,27	0,25	0,23
001	f	16	36	37	47	56	66
002	mf	8	1	8,5	11	12	6
003	f	45	43	36	27	19	3
004	ff	4	15	25	33	34	31
005	mf	3	4	2,5	3	11	20

Nelle ultime colonne delle tabelle N. 3 e N. 4 sono raccolti i valori del fattore di struttura calcolati appunto secondo le precedenti ipotesi ponendo  $v = 0,25$  e per i due valori di  $u = 0,29$  e  $0,30$ .



L'accordo con le intensità osservate si può ritenere sufficientemente buono, specialmente se si tiene conto che piccole differenze nei valori dei parametri possono portare a delle grandi differenze nella intensità delle facce aventi degli indici moltissimi. Si può così giustificare qualche leggera anomalia nell'intensità di certe facce di Laue, ad es. la minor intensità della faccia (801) in confronto con la (821), che non sono spiegabili con le ipotesi precedenti. In complesso però l'accordo è soddisfacente e possiamo ammettere che la struttura dell'idrossido di stronzio

ottoidrato sia effettivamente quella che corrisponde alla ipotesi *B*) per quel che riguarda la posizione dell'acqua di cristallizzazione e all'ipotesi *b*) per quel che riguarda gli ossidrili.

In figura è rappresentata schematicamente la cella elementare con la posizione che vengono ad occupare gli atomi di stronzio e di ossigeno secondo la su esposta struttura.

Mi riservo di riferire in una prossima nota su alcune considerazioni generali sulla costituzione degli idrati, che vengono a trovare una conferma nelle strutture reticolari dell'idrossido di stronzio ottoidrato.

### RIASSUNTO.

1) L'idrossido di stronzio ottoidrato cristallizza nel sistema tetragonale e possiede una cella elementare avente un lato  $a = 6,41 \text{ \AA}$ , una altezza  $c = 5,807 \text{ \AA}$ , un  $c/a = 0,906$  ed un volume di  $238 \cdot 10^{-24} \text{ cmc.}$ , contenente una molecola  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . La densità calcolata risulta 1,85.

2) Sono state discusse le possibili distribuzioni degli atomi nel reticolo. Viene proposta la struttura definita dalle coordinate seguenti:

Ione stronzio bivalente (000).

Ossigeno dell'ossidrile  $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0)$ ;  $(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$ .

Ossigeno dell'acqua di cristallizzazione:

$$\begin{array}{cccc} (u \ u \ v) & (u \ -u \ v) & (-u \ u \ v) & (-u \ -u \ v) \\ (u \ u \ -v) & (u \ -u \ -v) & (-u \ u \ -v) & (-u \ -u \ -v). \end{array}$$

3) I valori dei parametri che definiscono le posizioni dell'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione risultano in base al calcolo del fattore di struttura vicini rispettivamente a 0,25 per  $v$  ed a 0,29-0,30 per  $u$ .

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