

2

NATTA G. E PASSERINI L.

Soluzioni solide per precipitazione

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. e PASSERINI L. — Soluzioni solide per precipitazione.

I. — SOLUZIONI SOLIDE TRA IDROSSIDI DI METALLI BIVALENTI

Lo studio della formazione di soluzioni solide tra composti chimici diversi, criterio fondamentale per stabilirne l'isomorfismo, non poteva sino ad oggi applicarsi con sicurezza che a quelle serie di composti che si trovano cristallizzati in natura, o che sono artificialmente cristallizzabili, nel vecchio senso della parola, e quindi esaminabili con gli ordinari metodi della cristallografia o che fanno parte di sistemi suscettibili di analisi termica o micrografica.

Gli altri metodi chimici o chimico-fisici non sono in generale sicuri o pratici in quanto non permettono sempre una distinzione facile delle vere soluzioni solide da quelli che possono essere prodotti di occlusione

o di assorbimento. Perciò mentre da un lato lo studio dell'isomorfismo restava in gran parte in dominio del cristallografo, d'altra parte, per molti composti chimici, non ottenibili cristallizzati, non stabili alla temperatura di fusione od a quella alla quale può aver luogo una diffusione allo stato solido, rimaneva occluso anche al cristallografo ogni mezzo di studio. Questo in particolare per quelle serie di composti chimici che si ottengono solo sotto forma di fini precipitati apparentemente amorfi.

L'analisi röntgenografica ha dimostrato che molti prodotti, ritenuti prima amorfi o colloidali, possono fornire spettri di diffrazione analoghi a quelli delle comuni sostanze cristalline, dalle quali differiscono soltanto per le dimensioni dei singoli individui cristallini. Appunto coi metodi dei raggi X uno di noi ⁽¹⁾, ha potuto studiare molti idrossidi di metalli bivalenti che erano ritenuti amorfi, determinarne la struttura cristallina ed atomica e stabilirne l'isomorfismo. Siccome la precipitazione può considerarsi come una rapidissima cristallizzazione già allora aveva supposto che per precipitazione contemporanea di più idrossidi isomorfi da una soluzione dei loro sali solubili fosse possibile ottenere soluzioni solide. In una nota pubblicata nel Luglio 1926 ⁽²⁾, aveva uno di noi comunicato che gli idrossidi di nichelio e cobalto bivalenti possono fornire, per contemporanea precipitazione, soluzioni solide, che posseggono un reticolo cristallino di dimensioni intermedie a quelle dei componenti. Difatti aveva osservato che i fotogrammi delle polveri dei precipitati presentano un sistema di linee in posizioni diverse da quelle degli idrossidi puri ed intermedie. Non possedendo noi allora dei dispositivi sperimentali di precisione non si era constatato che qualitativamente il fenomeno perchè, date le lievi differenze reticolari, non si poteva determinare quantitativamente la grandezza della deformazione del reticolo. Si era però osservato che una miscela meccanica dei due idrossidi insieme macinati finemente, fornisce dei fotogrammi che presentano separate ed in posizione invariata le linee degli idrossidi semplici e perciò, se nella precipitazione invece che una soluzione solida fosse precipitata una miscela intima di quelli, le loro linee si sarebbero ritrovate invariate nei fotogrammi.

Se invece si avesse solo avuto una solubilità limitata di un idrossido nell'altro si sarebbero ritrovate separate le linee dei composti puri, ma più o meno spostate dalla loro posizione a seconda della percen-

⁽¹⁾ *G. Natta*, Rend. R. Acc. Lincei, 2, 495 (1925); *G. Natta* ed *E. Casazza*, Rend. R. Acc. Lincei, 5, 803 (1927). ⁽²⁾ *G. Natta* ed *A. Rejna*, Rend. R. Acc. Lincei, 4, 48 (1926).

tuale degli atomi soluti e della differenza di diametro atomico tra questi e gli atomi sostituiti.

Veniva così dimostrato che la precipitazione può venir compresa tra i più semplici metodi per ottenere soluzioni solide e che i metodi röntgenografici possono essere impiegati per svelarne la esistenza.

Quasi contemporaneamente Barth e Lunde ottenevano pure soluzioni solide per precipitazione tra gli alogenuri insolubili di metalli monovalenti, e le esaminavano röntgenograficamente⁽³⁾.

Nel frattempo noi abbiamo costruito delle camere per i fotogrammi delle polveri che ci permettono di determinare con esattezza anche le lievi deformazioni che subisce il reticolo per sostituzione di certi atomi con altri a diametro pochissimo diverso ed abbiamo così potuto esaminare coi metodi dei X raggi numerose serie di soluzioni solide ottenute per precipitazione di idrossidi, di carbonati, di solfuri, e osservare quantitativamente le relazioni tra la deformazione delle costanti reticolari e la composizione.

Si è potuto così dimostrare che la precipitazione deve ritenersi come un metodo generale per la formazione di soluzioni solide e si è constatato infatti che in tutti quei casi, per i quali dalle analogie del reticolo si poteva prevedere la miscibilità allo stato solido, sperimentalmente si è avuto sempre formazione di soluzioni solide per precipitazione.

Raccogliamo in questa nota soltanto i risultati ottenuti dall'esame delle soluzioni solide tra idrossidi, riservandoci di riferire più tardi sui risultati dell'esame di altre serie isomorfe, e sulle soluzioni solide tra ossidi di metalli bivalenti, che abbiamo vista formarsi per semplice calcinazione delle soluzioni solide tra idrossidi a temperature alle quali non si ha ancora sensibile diffusione allo stato solido.

Abbiamo preferito esaminare dapprima sistematicamente gli idrossidi perchè di essi conosciamo bene la struttura cristallina ed atomica ed anche i parametri che definiscono esattamente le posizioni degli atomi nel reticolo. Rimandiamo a questo proposito ai precedenti lavori di uno di noi sugli idrossidi⁽⁴⁾. Abbiamo ora studiato i sistemi: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — $\text{Mn}(\text{OH})_2$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Co}(\text{OH})_2$ — $\text{Zn}(\text{OH})_2$ paragonando i fotogrammi delle polveri, ottenuti con lo stesso anticatodo e con la stessa camera di precisione, degli idrossidi puri con quelli delle soluzioni solide. Per tutti i sistemi considerati sono stati esaminati i prodotti ottenuti per precipitazione

⁽³⁾ T. Barth e G. Lunde, Zeit. Phys. Chem., 122, 294 (1926). ⁽⁴⁾ G. Natta, questa Gazzetta, 58, 344 (1928).

con soda o potassa caustica dalle soluzioni diluite calde di cloruri contenenti quantità equivalenti dei due sali.

I precipitati filtrati, lavati, seccati sotto i 100° , sono stati esaminati usando come sorgenti di raggi X, un tubo Phylips ad anticatodo intercambiabile. Si è sempre cercato di usare, per quanto era possibile, degli anticatodi costituiti dagli stessi metalli i cui idrossidi dovevano esaminarsi, questo al solo scopo di ottenere dei fotogrammi più nitidi, valendosi delle proprietà che presentano gli atomi di assorbire meno intensamente le radiazioni aventi lunghezza d'onda identica a quella che emetterebbero se fossero essi stessi usati come anticatodi.

È per questo che nelle tabelle unite si osservano dati relativi a fotogrammi ottenuti con anticatodi di ferro, di nichelio, di cobalto e di rame.

La camera per i fotogrammi delle polveri, da noi appositamente costruita per lo studio delle soluzioni solide, è rappresentata in fig. 1 ed è caratterizzata dal fatto che vengono con essa eliminati quegli errori accidentali, che possono influire sul calcolo delle dimensioni reticolari provenienti da una inesatta centratura del preparato, o imperfetto collocamento del coperchio che lo sostiene o del cilindro porta film, e dalla scarsa rigidità delle vecchie camere. Il cilindretto di carta velina

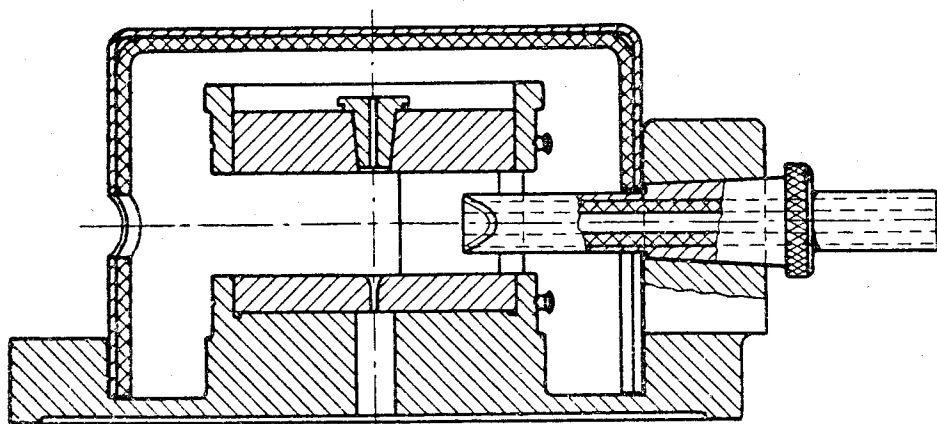


Fig. 1.

di 1 mm. di diametro interno (1,1 mm. esterno), che contiene il preparato da esaminarsi, rimane automaticamente centrato perchè viene infilato in due fori, il superiore di 1,2 mm. di diametro, il secondo conico svasato verso l'alto, fatti in due piastre di bronzo solidali col cilindro porta film. Anche questo è di bronzo ed è ricavato da un unico blocco col basamento e con la guida conica che allinea esattamente sull'asse della camera la sottile fessura (1 mm. di larghezza e 3 mm. di altezza) che diaframma i raggi X.

È così assicurata una grande rigidità al sistema che viene protetto dai raggi diffusi da un involucro di piombo rinforzato da un rivestimento in ottone.

L'impiego di questa camera è stato utile per poter apprezzare i lievi spostamenti degli angoli di riflessione dovuti alle deformazioni del reticolo delle soluzioni solide. La precisione del dispositivo è stata confermata dal paragone di fotogrammi ottenuti in tempi diversi e con diverse esposizioni. Ne risulta un'approssimazione, nel calcolo del lato della elementare, superiore al 0,005 Å, più che sufficiente per i nostri scopi.

Per due sistemi, quello tra gli idrossidi di calcio e di cadmio e quello tra gli idrossidi di nichelio e di cobalto bivalenti abbiamo esaminati, oltre alla soluzione solida equimolecolare, anche una serie di prodotti contenenti quantità più o meno grandi dell'uno e dell'altro idrossido, allo scopo di vedere se la deformazione del reticolo segue la legge di Vegard, cioè se varia proporzionalmente alla composizione. Per i due sistemi suindicati la legge di Vegard è seguita esattamente.

Non tutti gli idrossidi però della serie romboedrica sono capaci di fornire soluzioni solide tra di loro, pur avendo tutti la stessa forma cristallina e celle elementari simili. Si osserva, ad es., che l'idrossido di magnesio forma soluzioni solide con quelli di cobalto, nichelio e manganese bivalenti, ma non con quelli di cadmio e di calcio, mentre dall'altro lato può dare soluzioni solide con quello di zinco di cui, come è noto, si conosce solo con sicurezza una modificazione rombica e non se ne conosce alcuna romboedrica.

La solubilità allo stato solido dell'idrossido di zinco in quelli di magnesio, di cobalto e di nichelio più che ad un eventuale polimorfismo dell'idrossido di zinco, che non ha avuto sinora conferma sperimentale diretta (almeno per quanto riguarderebbe una sua modificazione romboedrica, essendo solo state sinora descritte una forma rombica ed una dubbia forma cubica), si deve attribuire alla grande analogia nelle dimensioni dell'ione zinco con quelli magnesio, nichelio, cobalto bivalenti.

Anche per la serie degli idrossidi, come abbiamo già osservato per altri composti, la causa principale, se non unica, dell'isomorfismo (inteso come capacità di formare soluzioni solide) si deve ricercare nelle dimensioni geometriche dei gruppi isomorfi. La grande vicinanza nelle dimensioni degli ioni zinco, magnesio, cobalto, nichelio, ferro bivalenti, ne consente la miscibilità allo stato solido.

Gli idrossidi di cadmio e calcio, che pur sono miscibili tra di loro ed anche con l'idrossido manganoso, non lo sono invece coi precedenti perchè gli ioni Cd^{++} e Ca^{++} hanno un diametro atomico molto maggiore di quelli.

In tutti quei casi in cui abbiamo constatato la formazione di soluzioni solide, abbiamo pure osservato la massima regolarità nelle variazioni delle costanti reticolari e delle intensità relative delle linee dei fotogrammi: in nessun caso si è osservata formazione di soluzioni solide a distribuzioni regolari di atomi, del tipo che suppone Tammann.

Si è trovato per il rapporto assiale sempre dei valori intermedi a quelli dei componenti, così pure per il volume della cella elementare e per la densità, che risultano abbastanza concordanti coi valori che si calcolerebbero da una funzione lineare con la composizione.

PARTE SPERIMENTALE.

Sistema $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$. — Gli idrossidi puri e le soluzioni solide al 20, 35, 50, 70 % di nichelio, sono stati ottenuti per precipitazione, alla temperatura di ebollizione, da soluzioni contenenti quantità corrispondenti dei cloruri di nichelio e di cobalto, con una soluzione diluita di idrato potassico. I precipitati lavati rapidamente alla pompa con acqua, alcool ed etere sono stati seccati a 100° in corrente di azoto; in questo

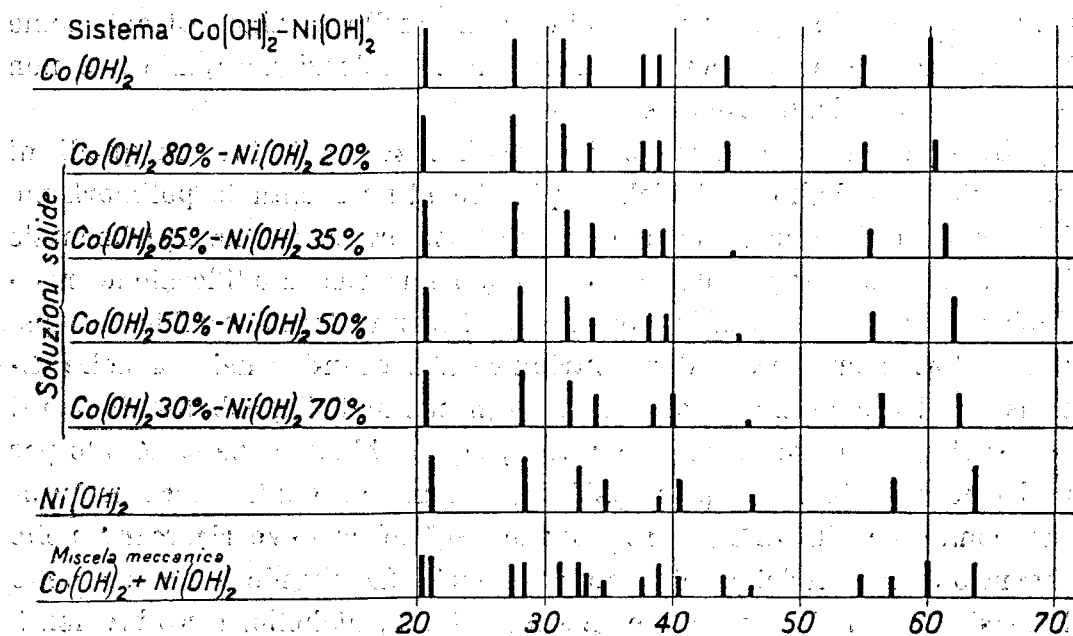


Fig. 2.

modo non si ebbe ossidazione apprezzabile dell'idrato cobaltoso. Allo stato secco le soluzioni solide sono più stabili e imbruniscono solo dopo lunga esposizione all'aria. Sono state fotografate con la radiazione emessa di un anticatodo di nichelio.

Sono pure stati riesaminati gli idrossidi puri. Diamo nelle unite tabelle anche i risultati che ad essi si riferiscono, perchè sono da ritenersi, in merito ai nuovi dispositivi sperimentali, più esatti di quelli precedentemente pubblicati ed anche perchè la conoscenza esatta delle costanti degli idrossidi puri è necessaria per il confronto colle dimensioni reticolari delle loro soluzioni solide.

Risulta per l'idrossido di nichelio $a = 3,075 \text{ \AA}$, $c/a = 1,50$; per quello di cobalto $a = 3,190 \text{ \AA}$, $c/a = 1,46$.

Per le soluzioni solide, avendosi una sostituzione parziale degli atomi metallici che occupano la posizione (0 0 0) nella cella elementare dello idrossido puro, con altri a diametro diverso si avrà una deformazione nelle dimensioni della cella che, date le grandi analogie nei reticoli dei due composti, dovrebbero essere proporzionali alla percentuale degli atomi sostituiti. Questo difatti si verifica sperimentalmente.

Le linee dei fotogrammi del precipitato, contenente quantità equimolecolari dei due idrossidi, si ordinano perfettamente nel sistema romboedrico per un rapporto assiale di 1,48 e si calcola per il lato della cella elementare $3,13 \text{ \AA}$ (teorico secondo la legge di Vegard 3,132). Non compare nel fotogramma nessuna linea che non sia ordinabile secondo tale supposizione. Nelle tabelle I e II sono dati per gli idrossidi puri, per le diverse soluzioni solide e per ogni faccia i relativi seni degli angoli di riflessione, le intensità osservate, le distanze reticolari ed il lato della cella elementare. Anche nelle intensità delle linee, oltre che nelle loro posizioni, si ha una relazione lineare colla composizione.

TABELLA 1.

h k l	Co(OH) ₂				(Co, Ni)(OH) ₂ $\begin{matrix} \text{Co(OH)}_2 \text{ } 50\% \\ \text{Ni(OH)}_2 \text{ } 50\% \end{matrix}$				Ni(OH) ₂			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
0 0 2 } 1 0 1 }	0,348	ff	2,376	$\begin{matrix} 3,24 \\ 3,18 \end{matrix}$	0,357	ff	2,322	3,13	0,369	ff	2,246	2,99
1 0 2	0,461	ff	1,784	3,19	0,474	ff	1,746	3,11	0,475	ff	1,745	3,07
1 1 0 } 0 0 3 }	0,519	f	1,595	$\begin{matrix} 3,19 \\ 3,25 \end{matrix}$	0,530	f	1,563	3,13	0,542	f	1,530	3,06
1 1 1	0,549	mf	1,508	3,19	0,557	m	1,485	3,13	0,572	m	1,449	3,06
1 0 3	0,613	mf	1,350	3,18	0,619	m	1,336	3,12	0,625	md	1,326	3,06
2 0 1	0,627	mf	1,320	3,18	0,637	mf	1,300	3,13	0,650	mf	1,275	3,07
1 2 1	0,818	f	1,012	3,17	0,826	mf	1,002	3,13	0,842	mf	0,984	3,07
1 2 2	0,873	f	0,951	3,19	0,883	f	0,938	3,13	0,897	f	0,923	3,08

TABELLA 2.

h k l	(Co, Ni)(OH) ₂ Co(OH) ₂ 80% Ni(OH) ₂ 20%				(Co, Ni)(OH) ₂ Co(OH) ₂ 65% Ni(OH) ₂ 35%				(Co, Ni)(OH) ₂ Co(OH) ₂ 30% Ni(OH) ₂ 70%			
	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a
1 0 1	0,384	ff	2,328	3,12	0,355	ff	2,332	3,12	0,356	ff	2,322	3,09
1 0 2	0,510	ff	1,751	3,13	0,465	ff	1,782	3,13	0,474	ff	1,746	3,09
1 1 0	0,569	f	1,571	3,14	0,528	f	1,567	3,13	0,531	f	1,559	3,12
1 1 1	0,597	m	1,496	3,16	0,556	m	1,489	3,14	0,559	m	1,482	3,11
1 0 3					0,613	m	1,348	3,15	0,621	m	1,333	3,10
2 0 1 } 1 1 2 }	0,683	mf	1,307	{ 3,15 3,16	0,632	mf	1,311	{ 3,15 3,14	0,640	mf	1,294	3,11
2 0 2	0,758	m	1,178	3,16								
1 2 1	0,884	mf	1,010	3,16					0,833	mf	0,994	3,11
1 2 2					0,876	m	0,946	3,15	0,886	mf	0,935	3,12

Nella tabella III sono paragonati i valori osservati per il lato della cella elementare con quelli che si calcolano secondo la legge di Vegard, sono pure uniti i volumi della cella elementare, le densità teoriche e quelle calcolate.

TABELLA 3.

Composizione	a sperimentale	a teorico	c/a	V	d sperimentale	d teorico
Co(OH) ₂ . .	3,19		1,46	41,12	3,75	
» 80%	3,16	3,166	1,47	40,15	3,82	3,818
» 65%	3,15	3,148	1,475	39,90	3,865	3,869
» 50%	3,13	3,132	1,48	39,28	3,92	3,92
» 30%	3,11	3,102	1,49	38,50	4,002	4,005
Ni(OH) ₂ . .	3,07		1,50	37,63	4,09	

Per le soluzioni solide all'80 % ed al 30 % di Co(OH)₂ si è tenuto rispettivamente nel calcolo 1,47 ed 1,49 come rapporti assiali.

Viene così dimostrato che i due idrossidi di nichelio e cobalto bivalenti sono perfettamente isomorfi e possono dare per precipitazione

soluzioni solide, in tutti i rapporti, le cui costanti reticolari seguono esattamente la legge di Vegard.

TABELLA 4.

Miscela meccanica $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$				Miscela meccanica $\text{Co(OH)}_2 + \text{Ni(OH)}_2$			
$\theta/2$	I. oss.	Linee del Ca(OH)_2	Linee del Cd(OH)_2	$\theta/2$	I. oss.	Linee del Co(OH)_2	Linee del Ni(OH)_2
		h k l	h k l			h k l	h k l
11,8	m	0 0 1		20,5	f	{ 0 0 2 1 0 1	
15	d		1 0 0	21,3	f		{ 0 0 2 1 0 1
17,9	f	1 0 1	1 0 1	27,5	mf	1 0 2	
23,9	mf	1 0 2		28,5	f		1 0 2
24,9	mf		1 0 2	31,3	mf	1 1 0	
26,1	mf	1 1 0		32,8	mf		1 1 0
26,5	d		1 1 0	33,3	m	1 1 1	
28,1	mf	1 1 1	1 1 1	34,8	md		1 1 1
30,9	md		2 0 0	37,6	m	1 0 3	
31,6	d	{ 1 0 3 2 0 1		39	mf	2 0 1	1 0 3
32,5	m		2 0 1	40,6	md		2 0 1
33,7	mf		{ 1 1 2 1 0 3	44,2	m	2 0 2	
35,3	md	1 1 2		46,4	d		2 0 2
36,5	d	2 0 2		54,9	m	1 2 1	
37,6	m		2 0 2	57,5	m		1 2 1
41,3	d		1 1 3	60	mf	1 2 2	
42,7	mf	1 0 4	1 2 0	63,7	mf		1 2 2
44,2	md		1 2 1				
47,3	d	1 2 2					
49,5	mf		1 2 2				
50,2	d	1 1 4					
53,9	d	{ 2 0 4 2 1 3					
56,3	md		3 0 2				

Soltanto per precipitazione contemporanea si hanno soluzioni solide, mentre alla temperatura ordinaria non si osserva diffusione allo stato solido, macinando insieme gli idrossidi puri preparati separatamente e seccati. Una intima miscela meccanica dei due idrossidi di nichelio e cobalto preparata nell'inverno 1926 è stata conservata per circa due anni in boccette paraffinate ed è stata rifotografata nel maggio 1928. Il fotogramma presenta le linee dei due idrossidi (tabella IV) separate e nelle identiche posizioni che si ritrovano nei fotogrammi degli idrossidi semplici, dimostrando che non si è avuta formazione di soluzioni solide.

Nella fig. 2, sono rappresentate schematicamente le linee dei fotogrammi degli idrossidi di nichelio e di cobalto puri, della loro miscela meccanica e delle soluzioni solide ottenute per precipitazione. Si osserva nettamente per queste ultime lo spostamento delle linee dei fotogrammi.

Sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Cd}(\text{OH})_2$. — Abbiamo esaminato gli idrossidi puri e le soluzioni solide al 25, al 50, ed al 75% di idrossido di calcio, che abbiamo precipitato da soluzioni non troppo diluite e con un eccesso di potassa caustica. I precipitati rapidamente filtrati alla pompa, lavati con alcool ed etere sono stati seccati a 100° in corrente di azoto. Per evitare la carbonatazione superficiale durante la presa dei fotogrammi, che è molto

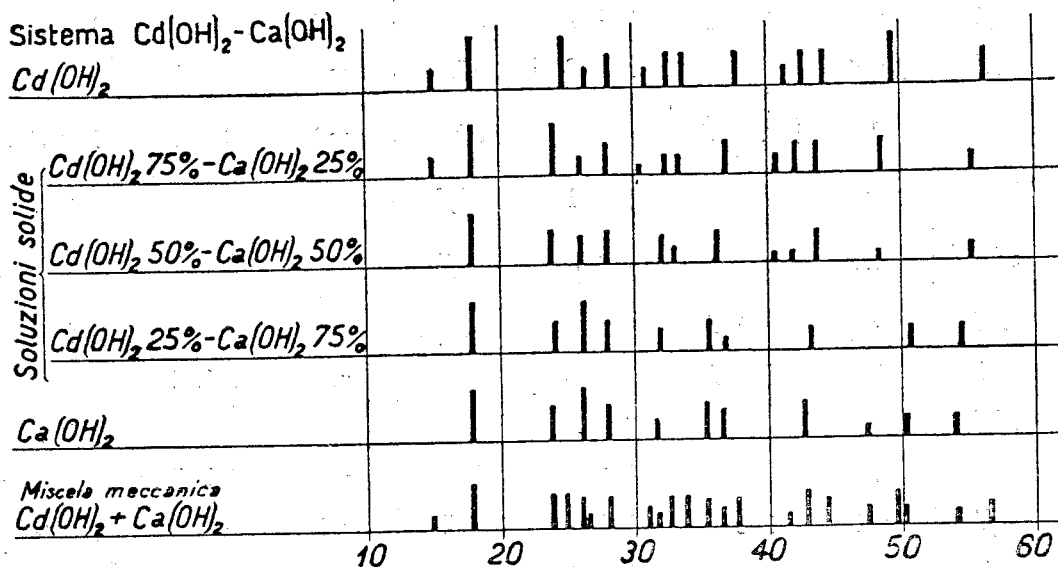


Fig. 3.

nociva in quanto l'effetto di diffrazione è soprattutto superficiale, specialmente per le radiazioni molli usate, abbiamo bakelizzato i tubicini di carta di 1 mm. di diametro, che dovevano venir impiegati per contenere il preparato. In questo modo si sommano alle linee di diffrazione proprie di questo, quelle della bakelite, che sono facilmente riconosci-

bili; si hanno però dei fotogrammi meno nitidi, con un minor numero di linee, per l'assorbimento per opera della bakelite delle deboli radiazioni riflesse. Abbiamo usato per tutti questi fotogrammi le radiazioni di un anticatodo di rame.

TABELLA 5.

h k l	Cd(OH) ₂				(Ca, Cd)(OH) ₂				Ca(OH) ₂			
	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a
0 0 1									0,204	mf	3,770	2,64
1 0 0	0,258	md	2,976	3,43								
1 0 1	0,307	f	2,507	3,43	0,306	f	2,521	3,43	0,308	f	2,502	3,46
1 0 2	0,421	f	1,830	3,43	0,410	mf	1,858	3,44	0,405	mf	1,902	3,50
1 1 0	0,444	md	1,734	3,46	0,446	md	1,728	3,45	0,441	f	1,748	3,49
1 1 1	0,471	mf	1,636	3,48	0,466	mf	1,652	3,51	0,469	mf	1,640	3,50
2 0 0	0,513	md	1,504	3,47								
2 0 1	0,537	mf	1,434	3,47					0,523	md	1,471	3,51
1 0 3	0,554	mf	1,389	3,47	0,543	md	1,418	3,49				
1 1 2									0,577	mf	1,434	3,52
2 0 2	0,610	mf	1,263	3,46	0,604	md	1,275	3,48	0,595	md	1,293	3,51
1 1 3	0,660	md	1,168	3,47								
1 2 0	0,677	mf	1,138	3,47	0,672	md	1,145	3,49				
1 0 4									0,677	mf	1,138	3,52
1 2 1	0,697	mf	1,104	3,47	0,689	md	1,117	3,50				
1 2 2	0,760	f	1,026	3,47	0,742	m	1,037	3,50	0,735	d	1,047	3,52
1 1 4					0,772	d	0,997	3,50	0,767	md	1,003	3,50
3 0 2	0,832	mf	0,926	3,48	0,823	md	0,935	3,51				
2 0 4)									0,808	md	0,952	3,50
2 1 3)												3,54

Per l'idrossido di calcio, calcoliamo come lato della cella elementare $a = 3,52 \text{ \AA}$ ed un rapporto assiale $c/a = 1,40$, un volume molecolare $52,95 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$, una densità di 2,30, valori concordanti con quelli pubblicati da R. G. Levi (⁵).

(⁵) G. R. Levi, Giorn. di Chim. Ind. Appl., 6, 333 (1924).

Per l'idrossido di cadmio risulta $a = 3,47 \text{ \AA}$, $c/a = 1,355$, $V = 49,00$,
 $d = 4,92$.

L'analogia nelle dimensioni delle due celle ne fa prevedere l'isomorfismo. Difatti tutte le linee dei fotogrammi delle soluzioni solide ottenute per precipitazione, che sono in fig. 3 rappresentate schematicamente accanto alle linee degli idrossidi puri, si ordinano, nel diagramma di Hull, per rapporti assiali intermedi a quelli dei componenti, e si calcolano così per il lato e per l'altezza della cella elementare pure dei valori intermedi.

Nelle tabelle V e VI sono raccolti i principali valori che risultano dal calcolo diretto dei fotogrammi.

TABELLA 6.

h k l	(Ca, Cd)(OH) ₂ Ca(OH) ₂ 75 % Cd(OH) ₂ 25 %				(Ca, Cd)(OH) ₂ Ca(OH) ₂ 25 % Cd(OH) ₂ 75 %			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0					0,208	md	2,988	3,44
1 0 1	0,302	f	2,545	3,47	0,301	f	2,562	3,48
1 0 2	0,407	md	1,893	3,50	0,406	f	1,894	3,50
1 1 0	0,440	f	1,750	3,50	0,438	md	1,758	3,51
1 1 1	0,466	mf	1,651	3,51	0,469	m	1,643	3,49
2 0 0					0,508	md	1,515	3,49
2 0 1	0,529	md	1,454	3,51	0,537	m	1,434	3,47
1 0 3					0,540	m	1,424	3,49
1 1 2	0,543	mf	1,417	3,50				
2 0 2	0,597	md	1,288	3,51	0,601	mf	1,281	3,49
1 1 3					0,653	md	1,178	3,48
1 2 0					0,658	mf	1,143	3,49
1 0 4	0,683	m	1,128	3,52				
1 2 1					0,688	mf	1,119	3,51
1 2 2					0,744	mf	1,034	3,49
1 1 4	0,772	md	0,998	3,51				
3 0 2					0,826	md	0,932	3,49
2 0 4	0,810	md	0,950	3,52				

Nella tabella VII sono invece paragonati i valori sperimentali, pure ottenuti dal calcolo dei fotogrammi, delle costanti reticolari, del volume della cella elementare e della densità, con quelli che si calcolano ammettendo che esista una relazione lineare tra dimensioni reticolari e composizione. Si osserva, come per il sistema idrossidi di nichelio e di cobalto, un pieno accordo con la legge di Vegard, e si dimostra così il perfetto isomorfismo e la completa miscibilità allo stato solido dei due idrossidi di cadmio e calcio, che trova la sua ragione nell'analogia dei diametri atomici del calcio e del cadmio (2,12 e 2,06 Å).

TABELLA 7.

Composizione	a sperimentale	a teorico	c/a	V	d sperimentale	d teorica
Ca(OH)_2 . .	3,52		1,40	52,95	2,30	
» 75%	3,51	3,508	1,38	51,70	2,861	2,95
» 50%	3,50	3,495	1,38	51,22	3,57	3,61
» 25%	3,49	3,483	1,38	50,77	4,20	4,26
Cd(OH)_2 . .	3,47		1,355	49,00	4,92	

Sistema Co(OH)_2 — Mg(OH)_2 . — La grande analogia nelle dimensioni degli ioni metallici fa prevedere anche per questi idrossidi un perfetto isomorfismo.

Infatti la soluzione solida al 50 % molecolare dei due idrossidi, esaminata con anticatodo di cobalto, fornisce dei fotogrammi con delle linee nette in posizioni esattamente intermedie e quelle degli idrossidi puri. Nella tabella VIII sono riportati i risultati del calcolo dei fotogrammi.

TABELLA 8.

h k l	Mg(OH) ₂				(Co, Mg)(OH) ₂ $\frac{\text{Co(OH)}_2}{\text{Mg(OH)}_2} 50\%$				Co(OH) ₂			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
0 0 1	0,235	md	3,882	2,62								
1 0 0	0,350	m	2,557	2,94					0,325	md	2,751	3,17
1 0 1	0,385	ff	2,329	3,09	0,382	f	2,345	3,14 3,15	0,379	f	2,360	3,17 3,21
0 0 2												
1 0 2	0,504	f	1,772	3,10	0,503	f	1,783	3,16	0,505	ff	1,786	3,19
1 1 0	0,574	f	1,556	3,11	0,570	f	1,572	3,15	0,563	f	1,587	3,17
1 1 1	0,604	mf	1,475	3,10	0,599	md	1,490	3,14	0,595	mf	1,505	3,19
1 0 3	0,670	mf	1,334	3,11	0,662	m	1,350	3,15	0,665	m	1,345	3,18
1 1 2	0,691	mf	1,294	3,11	0,685	m	1,305	3,15 3,14	0,675	m	2,324	3,21 3,19
2 0 1												
2 0 2	0,759	md	1,171	3,12					0,758	md	1,179	3,19
1 2 1	0,889	mf	1,004	3,12					0,883	mf	1,012	3,17
0 0 5	0,945	md	0,947	3,11								

Calcoliamo, con la camera di precisione, per l'idrossido di magnesio $a = 3,11 \text{ \AA}$, $c/a = 1,52$, per quello di cobalto $a = 3,195 \text{ \AA}$, $c/a = 1,48$, valori concordanti con quelli precedentemente noti ⁽⁶⁾.

Per la soluzione solida troviamo un $a = 3,15 \text{ \AA}$ (teorico 3,15) $c/a = 1,48$, un volume della cella elementare di $40,02 \cdot 10^{-24}$ cmc.

La densità calcolata risulta 3,143 (teorico 3,075).

Le soluzioni solide tra gli idrossidi di cobalto e di magnesio seguono perciò esattamente la legge di Vegard e anche le intensità delle linee risultano intermedie a quelle che si osservano per gli idrossidi puri.

Sistema Ni(OH)₂—Mg(OH)₂. — Gli ioni nichelio e magnesio bivalenti presentano dimensioni quasi identiche (entrambi $0,78 \text{ \AA}$ di raggio secondo Goldschmidt).

Dall'esame degli ossidi risulterebbe $0,77 \text{ \AA}$ come raggio dell'ione Ni⁺⁺, $0,78$ per quello Mg⁺⁺.

Si prevede quindi anche per i loro idrossidi un perfetto isomorfismo, che è stato ora confermato sperimentalmente.

⁽⁶⁾ G. Natta ed A. Rejna, Rend. R. Acc. Lincei, 4, 48 (1926); G. R. Levi, ed A. Ferrari, Rend. R. Acc. Lincei, 33, 397 (1924); G. Aminoff, Geol. Fören. Stockholm. Förhandl., 41, 407 (1919).

TABELLA 9.

h k l	Ni(OH) ₂				(Ni, Mg)(OH) ₂ Mg(OH) ₂ 50% Ni(OH) ₂ 50%				Mg(OH) ₂			
	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a	Senθ/2	I. oss.	d	a
1 0 0	0,324	md	2,560	2,95					0,314	md	2,640	3,05
0 0 2	0,369	ff	2,246	2,99	0,356	f	2,331	3,09	0,356	ff	2,328	3,07
1 0 2	0,475	ff	1,745	3,07	0,470	f	1,765	3,10	0,466	f	1,780	3,11
1 1 0 0 0 3	0,542	f	1,530	3,06	0,538	mf	1,540	{3,08 3,07}	0,534	f	1,552	3,10
1 1 1	0,572	m	1,449	3,06					0,580	mf	1,479	3,11
1 0 3 2 0 0	0,625	md	1,326	3,06					0,606	mf	1,366	3,12
1 1 2 2 0 1	0,650	mf	1,275	3,07	0,645	md	1,283	{3,08 3,09}	0,639	mf	1,297	3,11
2 0 2									0,708	md	1,170	3,11
1 2 1	0,842	mf	0,984	3,07	0,838	md	0,988	3,09	0,824	m	1,006	3,14

Dall'esame, con la camera di precisione e con la radiazione di un anticatodo di nichelio, degli idrossidi puri e della soluzione solida al 50 % molecolare di questi, risulta:

Per l'idrossido di nichelio $a = 3,07 \text{ \AA}$, $c = 4,61 \text{ \AA}$, $c/a = 1,50$, $v = 37,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $d = 4,09$; per quello di magnesio $a = 3,11$, $c/a = 1,52$, $c = 4,73$, valori concordi con quelli già noti.

Per la soluzione solida risulta $a = 3,09 \text{ \AA}$ (teorico 3,09), $c = 4,67 \text{ \AA}$, $c/a = 1,51$, un volume della cella elementare di $38,62 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, una densità calcolata 3,242 (teorico 3,245).

Sistema Cd(OH)₂—Mn(OH)₂. — La differenza tra gli ioni manganese e cadmio bivalenti sono notevoli (i raggi atomici calcolati dagli ossidi risultano rispettivamente 0,90 e 1,04 Å) ed una notevole differenza si osserva pure nelle grandezze reticolari degli idrossidi.

Malgrado ciò si è osservato che questi forniscono pure soluzioni solide per precipitazione. Data la facile ossidabilità dell'idrato manganeso questo e le sue soluzioni solide sono stati precipitati, filtrati e lavati in atmosfera di idrogeno e sono stati seccati in corrente dello stesso gas. Sono stati esaminati, con la radiazione di un anticatodo di ferro, i preparati contenuti in tubetti di carta bakelizzata.

TABELLA 10.

h k l	(Mn, Cd)(OH) ₂ Mn(OH) ₂ 50 % Cd(OH) ₂ 50 %				Cd(OH) ₂			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0					0,324	md	2,985	3,44
1 0 1	0,391	mf	2,478	3,37	0,384	mf	2,519	3,45
1 0 2	0,531	f	1,823	3,39	0,525	f	1,839	3,44
1 1 0	0,566	m	1,706	3,41	0,559	mf	1,734	3,47
1 1 1	0,604	mf	1,600	3,40	0,595	f	1,625	3,46
2 0 1	0,687	md	1,406	3,40	0,677	mf	1,428	3,46
1 0 3					0,694	md	1,392	3,47
1 1 2								3,46
2 0 2					0,763	md	1,265	3,46
1 1 3					0,829	md	1,166	3,47
1 2 0					0,848	md	1,140	3,48
1 2 1	0,892	m	1,084	3,40	0,876	ff	1,104	3,47
1 2 2					0,942	mf	1,026	3,47

L'idrossido manganoso puro presenta linee molto sbandate, il calcolo delle dimensioni reticolari risulta perciò incerto, ma abbastanza concordante col valore $3,34 \text{ \AA}$ osservato da Aminoff⁽⁷⁾ per il lato della cella elementare.

Per l'idrossido di cadmio risulta $a = 3,475 \text{ \AA}$, $c/a = 1,35$.

La soluzione solida al 50 % molecolare fornisce dei fotogrammi abbastanza chiari le cui linee sono allontanate rispetto a quelle corrispondenti dell'idrossido di cadmio. Non si osservano linee che non siano ordinabili, secondo un'ipotesi di una struttura romboedrica con un $c/a = 1,37$.

Risulta $a = 3,400 \text{ \AA}$, $c = 4,655 \text{ \AA}$, $V = 46,6 \cdot 10^{-24} \text{ cmc.}$, $d = 4,280$.

Il valore di a risulta di circa $0,007 \text{ \AA}$ minore del teorico, ma la mancanza di valori esatti per le costanti reticolari dell'idrossido manganoso non permette di determinare con esattezza il valore teorico di a per la soluzione solida. La leggera contrazione del reticolo che si osserverebbe, è però un caso frequente per le soluzioni solide. Viene così confermato anche per gli idrossidi di cadmio e manganese biva-

(7) G. Aminoff, l. c.

lenti, l'isomorfismo e la possibilità di ottenere tra questi soluzioni solide per precipitazione.

Sistema $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\text{Cd}(\text{OH})_2$. — Per precipitazione contemporanea non si hanno soluzioni solide ma miscele meccaniche dei due idrossidi. Infatti i fotogrammi delle polveri presentano entrambi i sistemi di linee degli idrossidi semplici nelle loro posizioni inalterate. Questa mancanza di solubilità allo stato solido è da attribuirsi alla notevole differenza che sussiste tra i diametri atomici degli ioni metallici (0,77 e 0,90 Å) e quindi alla grande diversità delle dimensioni reticolari degli idrossidi.

Sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$. — Analogamente a quanto si è visto per il sistema $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — $\text{Cd}(\text{OH})_2$ non si hanno per il sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$

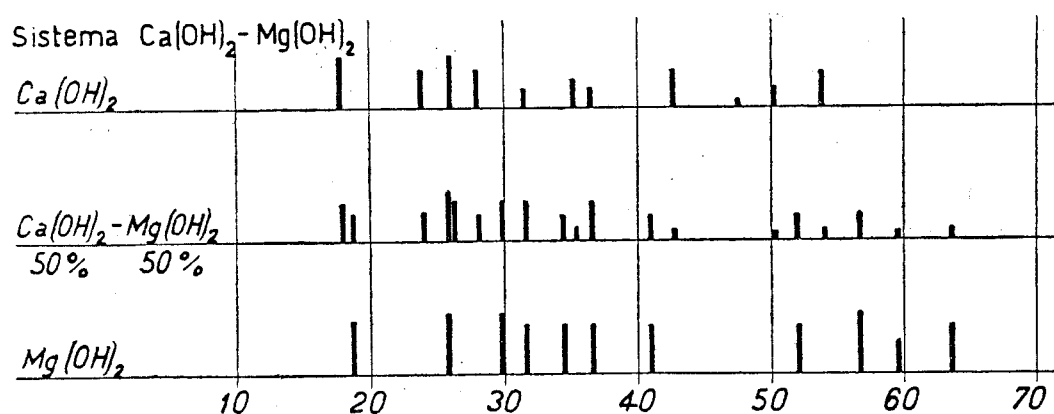


Fig. 4.

soluzioni solide per precipitazione. Il fotogramma del prodotto al 50 % ottenuto per precipitazione e rappresentato schematicamente in fig. 4, presenta separate e nelle loro posizioni immutate le linee di due idrossidi puri. Anche qui come per gli idrossidi di nichelio e cadmio la mancanza di isomorfismo si deve attribuire alla grande differenza di diametro che presentano i cationi calcio e magnesio (questi hanno rispettivamente raggi ionici di 1,06 e 0,78 Å).

Sistema $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — $\text{Mg}(\text{OH})_2$. — L'idrossido di zinco, secondo i vecchi dati della cristallografia, non appare isomorfo con gli idrossidi romboedrici. Presenta una modificazione rombica avente i rapporti assiali a : b : c = 0,6048 : 1 : 0,5763 che è stata esaminata anche coi raggi X da Gottfried e Mark ⁽⁸⁾. Della modificazione monometrica, osservata soltanto da Becquerel e Boedeker ⁽⁹⁾ non si ha nella letteratura nessuna ulteriore conferma ⁽¹⁰⁾.

⁽⁸⁾ C. Gottfried ed H. Mark, *Zeit. Kryst.*, **65**, 416 (1927). ⁽⁹⁾ Becquerel, *Comptes Rend.*, **34**, 30 (1852); Boedeker, *Lieb. Ann.*, **94**, 358 (1855). ⁽¹⁰⁾ Surawiez, *Berichte*, **27**, 1315 (1894).

Dall'esame dell'ossido di zinco e del carbonato, si dedurrebbe per l'ione zinco bivalente un raggio atomico ⁽¹¹⁾ leggermente inferiore a quello del magnesio e non superiore come suppone il Goldschmidt ⁽¹²⁾. Potrebbe giustificarsi così la diversa struttura cristallina dell'idrossido di zinco.

Noi abbiamo esaminato i prodotti ottenuti per precipitazione, con la quantità strettamente necessaria di potassa caustica, da una soluzione dei cloruri di zinco e magnesio, prevedendo, date le analogie nei diametri atomici dei cationi, la formazione di soluzioni solide tra gli idrossidi.

Il prodotto contenente il 75 % molecolare di Mg(OH)₂ ed il 25 % di Zn(OH)₂ è stato esaminato con le radiazioni di un anticatodo di rame.

Il fotogramma presenta le linee dell'idrossido di magnesio debolmente allontanate, e questo dimostra che lo zinco è entrato in soluzione solida mantenendo il reticolo dell'idrossido di magnesio.

Questo confermerebbe l'ipotesi già da noi prospettata che l'ione zinco bivalente abbia un diametro atomico inferiore a quello del magnesio, sebbene le dimensioni dell'atomo neutro di magnesio siano maggiori di quello di zinco.

TABALLA 11.

h k l	(Mg, Zn)(OH) ₂ $\begin{matrix} \text{Mg(OH)}_2 & 75\% \\ \text{Zn(OH)}_2 & 25\% \end{matrix}$				Mg(OH) ₂			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0	0,321	mf	2,404	2,77	0,319	f	2,416	2,78
1 0 2	0,438	mf	1,758	3,06	0,434	ff	1,772	3,10
1 1 0	0,499	mf	1,543	3,08	0,494	ff	1,559	3,11
1 1 1	0,526	m	1,464	3,08	0,522	f	1,475	3,10
1 0 3	0,571	md	1,346	3,07	0,565	f	1,360	3,11
1 1 2	0,601	md	1,281	3,09	0,594	f	1,295	3,11
2 0 2	0,662	md	1,163	3,08	0,655	f	1,174	3,11
1 2 1	0,777	md	0,990	3,09	0,787	f	1,004	3,12
0 0 5	0,809	mf	0,951	3,09	0,815	ff	0,954	3,11
1 0 5					0,861	mf	0,894	3,12
1 2 3	0,899	md	0,856	3,10	0,895	f	0,860	3,13

⁽¹¹⁾ G. Natta, questa Gazzetta, 58, 354 (1928). ⁽¹²⁾ G. Goldschmidt, Geoch. Verteilungsgesetze d. Elemente, 7. Norske Vid. Akad. Oslo (1927).

Calcoliamo per la soluzione solida esaminata, un lato della cella elementare di $3,09 \text{ \AA}$, un $c/a = 1,54$ e quindi $c = 4,76 \text{ \AA}$. un volume della cella di $39,35 \cdot 10^{-24} \text{ cmc.}$, una densità di $2,98$.

È interessante osservare l'aumento di rapporto assiale della soluzione solida che rappresenta il valore maggiore osservato per gli idrossidi.

Dalla deformazione del reticolo si calcolerebbe per la modificazione romboedrica dell'idrossido di zinco (supposto che questa modificazione esista) un rapporto assiale $c/a = 1,60$ ed un lato della cella elementare di $3,03 \text{ \AA}$, altezza $c = 4,85 \text{ \AA}$. Ammettendo per questa ipotetica modificazione dell'idrossido di zinco lo stesso valore del parametro, per le posizioni dell'ossigeno, supposto per l'idrossido di magnesio, si calcolerebbe per l'ione zinco un raggio atomico di $0,03 \text{ \AA}$ inferiore a quello del magnesio bivalente.

Sistema $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Zn}(\text{OH})_2$. — Si possono estendere a questo sistema le stesse considerazioni fatte per il sistema $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{—Zn}(\text{OH})_2$.

La soluzione solida al 65% di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e al 35% di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ è stata esaminata con la radiazione di un anticatodo di nichelio. I fotogrammi presentano le linee dell'idrossido di nichelio leggermente allontanate, tutte facilmente ordinabili con un $c/a = 1,52$. Si calcola per questa soluzione solida un lato della cella elementare di $3,04 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$, $V = 36,97 \cdot 10^{-24} \text{ cmc.}$, $d = 4,268$.

TABELLA 12.

h k l	$(\text{Ni, Zn})(\text{OH})_2$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 65 % $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 35 %				$\text{Ni}(\text{OH})_2$			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0					0,324	md	2,560	2,95
1 0 1	0,373	mf	2,223	2,95	0,369	ff	2,246	2,99
1 0 2	0,478	mf	1,732	3,03	0,475	ff	1,745	3,07
1 1 0	0,545	md	1,520	3,04	0,542	f	1,530	3,06
1 1 1					0,572	m	1,449	3,06
1 0 3					0,625	md	1,326	3,06
2 0 1	0,661	md	1,261	3,04	0,650	mf	1,275	3,07
1 1 2				3,02				
1 2 1	0,851	md	0,973	3,04	0,842	mf	0,984	3,07

Si ha una contrazione, rispetto al valore osservato per l'idrossido di nichelio (3,07 Å), di 0,03 Å, si calcolerebbe perciò per lo zinco ione bivalente e per l'ipotetica modificazione romboedrica dell'idrossido di zinco delle dimensioni leggermente inferiori a quelle calcolate dal sistema $Mg(OH)_2-Zn(OH)_2$.

Non si sono esaminati per questo sistema e per tutti quelli che comprendono l'idrossido di zinco soluzioni solide più ricche di zinco perchè con il metodo delle polveri non è possibile esaminare le eventuali soluzioni solide nella modificazione rombica del $Zn(OH)_2$.

Sistema $Co(OH)_2-Zn(OH)_2$. — Anche per questo sistema si è osservata la formazione di soluzioni solide per precipitazione.

Con anticatodo di cobalto si è esaminato oltre all'idrossido puro anche la soluzione solida al 75 % di $Co(OH)_2$ e al 25 % di $Zn(OH)_2$.

TABELLA 13.

h k l	(Co, Zn)(OH) ₂ $\begin{matrix} Co(OH)_2 & 75\% \\ Zn(OH)_2 & 25\% \end{matrix}$				Co(OH) ₂			
	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	Sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 0 0					0,325	md	2,751	3,17
1 0 1	0,380	mf	2,350	3,14	0,379	ff	2,360	3,17
1 0 2	0,503	mf	1,775	3,15	0,505	ff	1,786	3,19
1 1 0	0,570	m	1,568	3,14	0,563	f	1,587	3,17
1 1 1	0,594	md	1,492	3,15	0,595	mf	1,505	3,19
1 0 3					0,665	m	1,345	3,18
2 0 1					0,675	m	1,324	3,19
1 1 2								3,20
2 0 2					0,758	md	1,179	3,19
1 2 1	0,886	md	1,008	3,15	0,884	mf	1,012	3,17

Risulta per quest'ultima $a = 3,15$ Å, $c/a = 1,48$, $c = 4,66$ Å
 $V = 40,05 \cdot 10^{-24}$ cmc., $d = 3,948$.

Si ha perciò una contrazione del lato della cella elementare di 0,04 Å per la sola sostituzione del 25 % degli ioni Zn^{++} nel reticolo del $Co(OH)_2$.

È questa una delle maggiori contrazioni osservate.

Risulterebbe teoricamente per l'ipotetica modificazione romboedrica del $Zn(OH)_2$ e per l'ione zinco bivalente delle dimensioni un poco superiori a quelle calcolate dal sistema $Mg(OH)_2-Zn(OH)_2$.