

35

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto del vol. IX, serie 6^a, 1^o sem., fasc. 7 - Roma, aprile 1929 (VII).

SPINELLI DEL TIPO $\text{Me}_2^{\text{II}} \text{Me}_4^{\text{IV}} \text{O}_4$

NOTA

DI

G. NATTA e L. PASSERINI



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1929-VII

Chimica. — *Spinelli del tipo $\text{Me}^{\text{II}} \text{Me}^{\text{IV}} \text{O}_4$* ⁽¹⁾. Nota di G. NATTA e L. PASSERINI, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Al tipo di struttura reticolare caratteristico degli spinelli 8 f, 16 c, 32 b (gruppo spaz. O_i-7) appartiene, come è noto da lungo tempo, una numerosa serie di composti del tipo $\text{Me}^{\text{II}} \text{Me}^{\text{III}} \text{O}_4$, tra ossidi di metalli bivalenti e di metalli trivalenti.

In base ai vecchi dati della cristallografia ed alle recenti ricerche röntgenografiche ⁽³⁾ possiamo ammettere genericamente che tutti i metalli bivalenti, di diametro ionico compreso tra quello dello zinco (1.50 Å) e quello del cadmio (2.08 Å), siano capaci di fornire, con quelli trivalenti, aventi diametri ionici compresi tra quello dell'alluminio (1.14 Å) e quello del ferro (1.34 Å), dei composti tra i loro ossidi del tipo degli spinelli, mentre non si conosce nessun spinello di metalli bivalenti a diametro ionico maggiore del cadmio, quali gli alcalino-terrosi, nè di quelli a diametro minore dello zinco, quale il berillio.

L'intuizione di questa regola ci ha guidato in alcune nostre precedenti ricerche e ci ha permesso di preparare e descrivere numerosi spinelli non ancora noti ⁽⁴⁾. Altri ne sta studiando uno di noi, che ha anche riesami-

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

(2) Nella seduta del 17 marzo 1929.

(3) P. GROTH, «*Chemische Krystallographie*», II, 729 (Leipzig 1908); W. A. BRAGG, «*Nature*», 95, 561 (1915); «*Phil. Mag.*», 30, 305 (1915); S. NISHIKAWA, «*Proc. Math. Phys. Soc.*», Tokio, 8, 199 (1915); J. A. HEDVALL, «*Arkiv. Kemi Mineral. Geol.*», 3, n. 11; «*Zeit. anorg. Chem.*», 120, 327 (1922); G. NATTA e M. STRADA, «*Rendiconti R. Accademia dei Lincei*», VII, 6^a, 1^o (1928), 1024; G. NATTA e L. PASSERINI, «*Gazz. Chim. Ital.*», 59 (1929) in corso di stampa; L. PASSERINI, «*Rendiconti R. Accademia dei Lincei*», in corso di stampa (1929); S. HOLGERSSON, «*Lunds Universitets Årsskrift*», N. F. Avd. 2, 23, 9; «*Kungl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar.*», N. F. 38, 9, 1 (1927); «*Chem. Zentr.*», 100, I, 372 (1929).

(4) G. NATTA e M. STRADA, loc. cit.; G. NATTA e L. PASSERINI, loc. cit.

nato, pure coi metodi röntgenografici, tutta la serie degli spinelli già noti ⁽¹⁾. In base al ricco materiale sperimentale così raccolto sarà possibile, in una prossima Nota, delineare nettamente i limiti di esistenza degli ordinari spinelli in funzione delle grandezze degli ioni.

Al di fuori degli ossidi salini del tipo $Me^{II} Me_2^{III} O_4$, abbiamo ora voluto esaminare se per dei composti di analoga formula bruta, ma contenenti degli ioni a valenza diversa, e per quali di essi, si possa presentare una struttura reticolare del tipo di quella degli spinelli.

Che questo importante tipo di struttura non sia limitato ai soli composti di ossidi di metalli bivalenti e trivalenti già lo ha osservato Wyckoff ⁽²⁾ dimostrando che il molibdato di argento Ag_2MoO_4 possiede un tipo di struttura che si può ricavare da quella dello spinello tipico quando nel reticolo si ponga l'argento nella posizione che occupa il metallo trivalente e il molibdeno in quella del bivalente.

Questo caso particolare conferma, come già è stato rilevato per composti di altri tipi, che la posizione degli atomi, nel reticolo dei solidi è soprattutto funzione delle grandezze geometriche degli atomi, mentre scarsa influenza sembrano presentare il comportamento chimico e il numero delle valenze chimiche ordinarie.

Generalizzando questo concetto si potrebbe ammettere che tutti i composti del tipo $A B_2 C_4$, dove A e B siano cationi e C anione possano possedere una struttura degli spinelli, purchè i diametri di A, B e C stiano tra di loro secondo rapporti compresi entro certi limiti definiti e determinabili.

Alla formula bruta $A B_2 O_4$ appartengono oltre alle serie $Me^{II} Me_2^{III} O_4$ e $M_2^I Me^{VI} O_4$, già accennate, anche quella $Me_2^{II} M^{IV} O_4$, che comprende alcuni stannati, titanati, silicati ecc. È appunto quest'ultima serie che prendiamo ora in particolare esame.

Supponendo che il tipo di struttura degli spinelli possa presentarsi anche per questa serie di composti, purchè i diametri dei cationi, indipendentemente dalla loro valenza, siano compresi entro gli stessi limiti osservati per gli spinelli tipici, si deduce che nessun ortosilicato, dato il piccolissimo diametro ionico del silicio tetraivalente, potrebbe possedere tale tipo di struttura.

Il diametro dell'ione stagno tetraivalente (1.48) è quasi eguale a quello dello zinco e risulta quindi, in base alle precedenti considerazioni, che degli ortostannati di metalli bivalenti, che, quali il cobalto ed il magnesio non abbiano troppo alto diametro ionico, dovrebbero possedere un reticolo cristallino tipo spinello.

(1) L. PASSERINI, loc. cit.

(2) R. W. C. WYCKOFF, « Journ. Amer. Chem. Soc. », 44, 1994 (1922).

L'esame röntgenografico degli stannati di cobalto e di magnesio, qui sotto descritti, ha confermato questa supposizione.

ORTOSTANNATO COBALTOSO. — L'ortostannato cobaltoso era già stato preparato da Hedvall in piccoli cristallini monorifrangenti operando su miscele degli ossidi puri ad alta temperatura ed in presenza di fondenti⁽¹⁾.

Noi abbiamo ottenuto lo stesso composto trattando con la quantità calcolata di idrato sodico una soluzione contenente una molecola di cloruro stannico ogni due molecole di cloruro cobaltoso, filtrando, lavando il precipitato e calcinandolo a circa 900°. Lo stannato cobaltoso, così preparato,

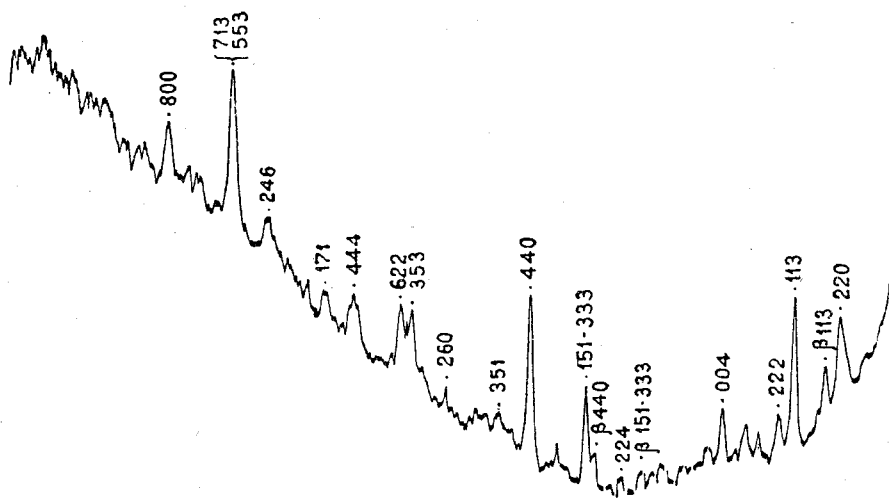


Fig. 1.

si presenta come una sostanza di un colore verde cupo tendente all'azzurro e contiene tutto il cobalto allo stato bivalente, non svolgendo, nella dissoluzione in acido cloridrico concentrato, neanche tracce di cloro.

Corrisponde come composizione alla formula $2\text{CoO} \cdot \text{Sn}_2\text{O}_3$ e l'analisi röntgenografica ci ha permesso di stabilire che non contiene in miscela i due ossidi liberi in quantità rilevabili, non presentando i fotogrammi delle polveri nessuna delle linee di tali ossidi.

Ha un peso specifico a 20° di 6.108, determinato in picnometro a vuoto.

Il fotogramma, ottenuto colla radiazione di un anticatodo di ferro, presenta delle linee che si ordinano nel sistema cubico per un lato della cella elementare di $8.605 \text{ \AA} + 0.005$ (valore limite, per θ tendenti a 180°, dei valori medi sperimentali).

(1) J. A. HEDVALL, «Arkiv. för Kemi. Min. Och. Geol.», 5, n. 18, 7 (1914); «Zeitschr. f. anorg. Chem.», 92, 369 (1915).

La densità calcolata, supponendo che la cella elementare, avente un volume di $637.16 \cdot 10^{-24}$ cc., contenga 8 molecole, risulta 6.307 in accordo con quella determinata sperimentalmente.

Il fotogramma fu microfotometrato con un microfotometro di Kipp e Zonen e la microfotometria è riprodotta in fig. 1.

Il calcolo teorico dell'intensità delle linee, in base al fattore di struttura, è stato svolto supponendo che gli atomi di cobalto, stagno e ossigeno occupino nel reticolo le seguenti posizioni, che corrispondono ad un valore di $1/8$ per il parametro u :

Co⁺⁺ $(3/8 \ 3/8 \ 5/8)$, $(1/8 \ 1/8 \ 5/8)$, $(3/8 \ 1/8 \ 7/8)$, $(1/8 \ 3/8 \ 7/8)$
 $(7/8 \ 7/8 \ 5/8)$, $(5/8 \ 5/8 \ 5/8)$, $(7/8 \ 5/8 \ 7/8)$, $(5/8 \ 7/8 \ 7/8)$
 $(3/8 \ 7/8 \ 1/8)$, $(1/8 \ 5/8 \ 1/8)$, $(3/8 \ 5/8 \ 3/8)$, $(1/8 \ 7/8 \ 3/8)$
 $(7/8 \ 3/8 \ 1/8)$, $(5/8 \ 1/8 \ 1/8)$, $(7/8 \ 1/8 \ 3/8)$, $(5/8 \ 3/8 \ 3/8)$

Sn⁺⁺⁺⁺ $(0 \ 0 \ 0)$, $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 1/2)$, $(1/2 \ 0 \ 1/2)$
 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$, $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$, $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$, $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$

O⁻⁻ $(3/8 \ 3/8 \ 1/8)$, $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$, $(3/8 \ 1/8 \ 3/8)$, $(1/8 \ 3/8 \ 3/8)$
 $(7/8 \ 7/8 \ 1/8)$, $(5/8 \ 5/8 \ 1/8)$, $(7/8 \ 5/8 \ 3/8)$, $(5/8 \ 7/8 \ 3/8)$
 $(3/8 \ 7/8 \ 5/8)$, $(1/8 \ 5/8 \ 5/8)$, $(3/8 \ 5/8 \ 7/8)$, $(1/8 \ 7/8 \ 7/8)$
 $(7/8 \ 3/8 \ 5/8)$, $(5/8 \ 1/8 \ 5/8)$, $(7/8 \ 1/8 \ 7/8)$, $(5/8 \ 3/8 \ 7/8)$
 $(1/8 \ 1/8 \ 7/8)$, $(3/8 \ 3/8 \ 7/8)$, $(3/8 \ 1/8 \ 5/8)$, $(1/8 \ 3/8 \ 5/8)$
 $(5/8 \ 5/8 \ 7/8)$, $(7/8 \ 7/8 \ 7/8)$, $(7/8 \ 5/8 \ 5/8)$, $(5/8 \ 7/8 \ 5/8)$
 $(1/8 \ 5/8 \ 3/8)$, $(3/8 \ 7/8 \ 3/8)$, $(3/8 \ 5/8 \ 1/8)$, $(1/8 \ 7/8 \ 1/8)$
 $(5/8 \ 1/8 \ 3/8)$, $(7/8 \ 3/8 \ 3/8)$, $(7/8 \ 1/8 \ 1/8)$, $(5/8 \ 3/8 \ 1/8)$

L'accordo tra le intensità osservate e quelle calcolate è ottimo. Nella tabella I, dove sono raccolti i valori sperimentalmente del $\sin \theta/2$, di d , quelli calcolati per a e gli indici delle faccie, sono pure indicate nelle due ultime colonne, le intensità osservate e quelle calcolate per $u = 1/8$.

Il tipo di struttura reticolare così confermato per l'ortostannato cobaltoso, appartiene al tipo degli spinelli, con la differenza che le posizioni che in questi occupano gli atomi del metallo trivalente sono occupate negli stannati dal metallo bivalente e quelle del bivalente dal tetravalente. Le posizioni degli atomi di ossigeno restano invariate, a parte qualche possibile ma lieve variazione nel valore del parametro u .

TABELLA I.

| hkl | λ | sen $\theta/2$ | d | α | Intensità | |
|-----|-----------|----------------|-------|----------|-----------|-----------|
| | | | | | osservate | calcolate |
| 202 | α | 0.3271 | 2.957 | 8.36 | md | 575 |
| 113 | β | 0.3468 | 2.530 | 8.38 | d | — |
| 113 | α | 0.3809 | 2.540 | 8.42 | f | 1080 |
| 222 | α | 0.3970 | 2.436 | 8.43 | d | 313 |
| 004 | α | 0.4555 | 2.121 | 8.484 | m | 431 |
| 151 | β | 0.5373 | 1.635 | 8.50 | dd | — |
| 333 | | | | | | |
| 224 | α | 0.5558 | 1.740 | 8.51 | md | 664 |
| 440 | β | 0.5817 | 1.506 | 8.52 | dd | — |
| 151 | α | 0.5891 | 1.642 | 8.53 | f | 687 |
| 333 | | | | | | |
| 440 | α | 0.6400 | 1.511 | 8.54 | ff | 1734 |
| 351 | α | 0.6691 | 1.445 | 8.54 | dd | 55 |
| 260 | α | 0.7156 | 1.351 | 8.545 | d | 516 |
| 353 | α | 0.7407 | 1.305 | 8.56 | m | 546 |
| 622 | α | 0.7477 | 1.293 | 8.57 | m | 491 |
| 444 | α | 0.7803 | 1.238 | 8.58 | md | 143 |
| 171 | α | 0.8038 | 1.202 | 8.59 | dd | 46 |
| 246 | α | 0.8424 | 1.148 | 8.595 | md | 870 |
| 713 | α | 0.8638 | 1.120 | 8.60 | ff | 932 |
| 553 | | | | | | |
| 800 | α | 0.8987 | 1.076 | 8.608 | mf | 613 |

ORTOSTANNATO DI MAGNESIO. — L'ortostannato di magnesio Mg_2SnO_4 , composto che non appare descritto nella letteratura, è stato da noi preparato con metodo analogo a quello che abbiamo impiegato per la preparazione dell'ortostannato cobaltoso. Si presenta come una sostanza bianca, avente una densità, determinata sperimentalmente in picnometro a vuoto, di 4.738 a 20°.

L'esame coi raggi X, ci ha permesso di stabilire la struttura reticolare di questo composto e il suo isomorfismo con l'ortostannato cobaltoso.

Nella tabella n. 2 sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma, ottenuto col metodo delle polveri usando un anticatodo di ferro, e nelle due ultime colonne sono paragonate le intensità osservate con quelle calcolate per il tipo di struttura reticolare, che abbiamo visto possedere dal corrispondente sale di cobalto. L'accordo tra le intensità appare buono per valori di u vicini ad $1/8$.

TABELLA II.

| hkl | λ | sen $\theta/2$ | d | α | Intensità | |
|-----|-----------|----------------|-------|----------|-----------|-----------|
| | | | | | osservate | calcolate |
| 202 | α | 0.3721 | 2.957 | 8.36 | md | 575 |
| 113 | β | 0.3468 | 2.530 | 8.38 | d | — |
| 113 | α | 0.3809 | 2.540 | 8.42 | m | 1047 |
| 004 | α | 0.4570 | 2.116 | 8.464 | d | 19 |
| 224 | α | 0.5577 | 1.732 | 8.49 | md | 664 |
| 151 | α | 0.5906 | 1.637 | 8.503 | mf | 668 |
| 333 | | | | | | 223 |
| 440 | α | 0.6414 | 1.508 | 8.53 | f | 1525 |
| 351 | α | 0.6706 | 1.442 | 8.533 | d | 601 |
| 260 | α | 0.7157 | 1.351 | 8.54 | d | 516 |
| 353 | α | 0.7431 | 1.302 | 8.54 | d | 529 |
| 622 | α | 0.7489 | 1.291 | 8.56 | d | 491 |
| 171 | α | 0.8059 | 1.199 | 8.565 | d | 249 |
| 246 | α | 0.8443 | 1.145 | 8.57 | md | 870 |
| 713 | α | 0.8663 | 1.116 | 8.577 | f | 904 |
| 553 | | | | | | 452 |
| 800 | α | 0.9010 | 1.073 | 8.584 | mf | 579 |

Per il lato della cella elementare cubica risulta, come valore medio corretto $a = 8.580 \pm 0.007$. Tale cella contiene 8 molecole Mg_2SnO_4 , e possiede un volume di $631.63 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità calcolata risulta 4.864 in accordo con quella sperimentale.

RIASSUNTO. — I. Sono stati esaminati coi raggi X e col metodo delle polveri l'ortostannato di magnesio (Mg_2SnO_4), e quello cobaltoso (Co_2SnO_4), preparati calcinando a 900° i prodotti ottenuti per precipitazione con idrati

alcalini da soluzioni contenenti una molecola di cloruro stannico ogni due molecole rispettivamente di cloruro di magnesio e di quello cobaltoso.

II. L'ortostannato cobaltoso cristallizza nel sistema cubico, possiede una cella elementare, contenente 8 molecole di lato $a = 8.605 \text{ \AA} \pm 0.005$ e di volume $637.16 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$, una densità röntgenografica di 6.307 di poco superiore a quella sperimentale 6.108.

III. L'ortostannato di magnesio risulta isomorfo con quello cobaltoso, possiede una cella di lato $a = 8.580 \text{ \AA} \pm 0.007$ e di volume $631.63 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$, una densità röntgenografica di 4.864 (sperimentale 4.738).

IV. Dal calcolo del fattore di struttura risulta che la struttura reticolare dei due ortostannati esaminati appartiene al tipo 8 f, 16 c, 32 b (gruppo spaz. O_i-7) e corrisponde a quella degli spinelli.

Per il parametro u che definisce la posizione dell'ossigeno si è trovato un valore vicino ad $1/8$.