

5
NATTA G. E PASSERINI L.

**Soluzioni solide, isomorfismo e sim-
morfismo tra gli ossidi dei metalli
bivalenti. - I. Sistemi: CaO-CdO, CaO-MnO,
CaO-CoO, CaO-NiO, CaO-MgO.**

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 59, FASC. II.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1929 - VII.

NATTA G. e PASSERINI L. — Soluzioni solide, isomorfismo e simmorfismo tra gli ossidi dei metalli bivalenti. - I. Sistemi: CaO-CdO, CaO-MnO, CaO-CoO, CaO-NiO, CaO-MgO.

La serie degli ossidi dei metalli bivalenti, che cristallizzano nel sistema cubico con reticolo del tipo del salgemma, comprende un grandissimo numero di composti, di cui alcuni differiscono notevolmente tra di loro sia per il comportamento chimico che per le dimensioni geometriche degli ioni metallici che li compongono. È quindi prevedibile che molti degli ossidi di questa serie non possano risultare, pur avendo identica forma del reticolo cristallino, tra loro isomorfi nel senso stretto della parola. Non è stato però sinora stabilito sino a che punto in questa serie di composti si estenda il vero isomorfismo e dove non si tratti che di semplice simmorfismo.

Per quanto spesso non esistano dei limiti netti di distinzione tra isomorfismo e simmorfismo, fenomeni che furono in diversi tempi da diversi autori spesso diversamente definiti, cionondimeno è oggi universalmente considerata, come un criterio fondamentale per stabilire l'isomorfismo tra due composti, la formazione tra di essi di cristalli di miscela.

Oggi conosciamo molti metodi, che vedremo in seguito esposti, che permettono di ottenere la formazione di soluzioni solide, anche in quei casi in cui il riscaldamento alla temperatura di fusione od a quella necessaria per la diffusione non è possibile. Per rivelarne la formazione e per distinguere le soluzioni solide dalle miscele meccaniche, ci siamo valsi dei metodi röntgenografici, che sono applicabili anche in tutti quei casi, in cui i cristalli misti hanno delle dimensioni non microscopicamente percettibili, e che permettono di determinare le deformazioni del reticolo che accompagnano la formazione delle soluzioni solide. Sull'impiego e sulla validità dei metodi röntgenografici per lo studio delle soluzioni solide rimandiamo a dei nostri precedenti lavori, in uno dei quali è anche raccolta molta dell'abbondante bibliografia sull'argomento ⁽¹⁾.

Sappiamo che l'isomorfismo è in stretta relazione col diametro degli ioni o degli atomi sostituentisi ma che anche dipende dalla grandezza

⁽¹⁾ *G. Natta*, *Ann. Chim. Appl.*, 18, 135 (1928); *G. Natta* ed *L. Passerini*, *questa Gazzetta*, 58, 597 (1928).

di quella parte della molecola che rimane invariata nella serie isomorfa, tanto che in composti ad alto peso molecolare diventano talvolta isomorfi elementi o gruppi che non lo sono in composti più semplici.

Il fatto che due composti appartengano alla stessa serie isomorfa non implica che essi siano tra loro sicuramente isomorfi nel senso stretto della parola. Abbiamo visto per gli idrossidi romboedrici ⁽²⁾ che soltanto quelli di metalli a diametro ionico non molto diverso sono capaci di fornire soluzioni solide per precipitazione, mentre non appaiono affatto solubili l'uno nell'altro i termini estremi della serie. Lo sono sempre invece gli idrossidi a diametro atomico vicino anche se hanno diversa struttura cristallina (per esempio l'idrossido di zinco rombico è miscibile con quelli di magnesio, di nichelio e di cobalto romboedrici). Se ordiniamo i composti dei metalli bivalenti a seconda del diametro dell'ione metallico, si osserva, quasi senza eccezione, che le principali serie isomorfe comprendono dei gruppi più o meno estesi di ioni a diametro atomico vicino, ma, a seconda del tipo dei composti esaminati, l'estensione e la posizione delle serie isomorfe possono variare notevolmente. Come si osserva dalla unita tabella la serie degli ossidi cubici è una delle più estese. I raggi degli ioni bivalenti sono stati calcolati dalle costanti reticolari degli ossidi eccetto che per lo zinco, il berillio ed il piombo che non danno ossidi cubici. Si è posto come raggio dell'ossigeno bivalente 1,32 Å. Per il berillio ed il piombo si sono assunti i valori dati da Goldschmidt ⁽³⁾.

Riteniamo che il raggio atomico dell'ione zinco bivalente sia vicino a 0,75 Å, come già uno di noi ha supposto ⁽⁴⁾ e come lo conferma l'esame delle soluzioni solide ZnO-MgO e ZnO-NiO nelle quali si osserva che il reticolo dell'ossido di zinco si dilata per la sostituzione di atomi di zinco con quelli di nichelio o di magnesio.

Nella tabella I sono indicati i sistemi in cui cristallizzano alcuni composti di metalli bivalenti e le loro costanti reticolari. Sono presi in considerazione soltanto dei composti sicuramente ionici, perchè, per i composti non ionici, essendo notevolmente diversi i diametri degli atomi neutri da quelli degli ioni, si dovrebbe variare la disposizione degli elementi affinchè corrisponda a quella dei diametri crescenti degli atomi neutri. Le costanti riportate nella tabella I per gli ossidi ZnO, MgO, NiO, CoO, FeO, MnO, CdO, CaO sono quelle da noi calcolate. Per gli altri composti sono riportati i dati dalla letteratura.

⁽²⁾ G. Natta ed L. Passerini, loc. cit. ⁽³⁾ V. M. Goldschmidt, Geoch. Verteilungsgesetze der Elemente, 7. Norske Vid. Akad. Oslo, 1926. ⁽⁴⁾ G. Natta, questa Gazzetta, 58, 354 (1928).

TABELLA I.

IONE	Be ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Co ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Ba ⁺⁺
Raggio dell'ione	0,34	0,75	0,77	0,78	0,80	0,82	0,89	1,04	1,08	1,25	1,32	1,44
Ossidi . .	Esag. a = 2,69 c = 4,37	Esag. a = 3,24 c = 5,18	Cubico a = 4,17	Cubico a = 4,205	Cubico a = 4,23	Cubico a = 4,28	Cubico a = 4,415	Cubico a = 4,725	Cubico a = 4,795	Cubico a = 5,15	Tetrag. a = 3,98 c = 5,01	Cubico a = 5,53
Idrossidi .	Rombico?	Rombico	Rombico a = 3,07 c = 4,61	Rombico a = 3,12 c = 4,74	Rombico a = 3,19 c = 4,66	Rombico a = 3,24 c = 4,47	Rombico a = 3,34 c = 4,68	Rombico a = 3,47 c = 4,64	Rombico a = 3,58 c = 4,93	—	—	—
Carbonati .	—	Rombico a = 5,62 c = 48°, 23'	—	Rombico a = 5,61 c = 48°, 12'	Rombico	Rombico a = 5,82 c = 47°, 45'	Rombico a = 5,84 c = 47°, 45'	—	Rombico a = 6,34 c = 46°, 6'	—	—	—
Fluoruri .	—	Tetrag. a = 4,37 c = 3,14	Tetrag. a = 4,71 c = 3,11	Tetrag. a = 4,64 c = 3,06	Tetrag. a = 4,70 c = 3,19	Tetrag. a = 4,83 c = 3,36	Tetrag. a = 4,87 c = 3,30	Cubico a = 5,40	Cubico a = 5,45	Cubico a = 5,78	Cubico a = 5,93	Cubico a = 6,19
Solfuri ^(b) .	—	—	—	Cubico a = 5,08	—	—	Cubico a = 5,21	—	Cubico a = 5,69	Cubico a = 5,87	Cubico a = 5,97	Cubico a = 6,37

^(b) Non sono state riportate le costanti dei composti BeS, ZnS, NiS, CoS, FeS, CdS, perchè questi presentano strutture non ioniche, che quindi non sono confrontabili con quelle degli altri composti, riportati nella tabella, tutti ionici.

In contrasto col loro piccolo volume molecolare si osserva che la serie degli ossidi cubici è molto più estesa delle altre serie isomorfe e comprende composti di elementi, quali il magnesio ed il bario, che presentano diametri ionici molto diversi.

Il minor volume molecolare degli ossidi rispetto a quello degli idrossidi, dei carbonati, dei solfati, deve logicamente rendere meno facile per quelli la solubilità allo stato solido, eccetto che tra gli ossidi di elementi molto vicini nella serie dei diametri ionici crescenti, e quindi ridurre i casi di isomorfismo perfetto. È da prevedere perciò che a certi sistemi tra idrossidi o tra carbonati, che danno soluzioni solide in tutti i rapporti, possano corrispondere dei sistemi tra ossidi in cui la solubilità sia limitata o imperfetta od anche possa completamente mancare.

Non sono conosciute ancora leggi che quantitativamente regolino l'isomorfismo e la solubilità allo stato solido in funzione delle dimensioni dei gruppi isomorfi e delle grandezze reticolari. Le nozioni che sinora si hanno sono solo qualitative ed approssimate. Noi crediamo che dall'esame röntgenografico di un gran numero di sistemi binari tra composti a nota struttura reticolare si possa giungere a chiarire anche quantitativamente il fenomeno. Abbiamo ritenuto per questo scopo conveniente iniziare collo studio della serie degli ossidi cubici dei metalli bivalenti, che per la sua estensione e per la semplicità della struttura cristallina ci sembra come una delle più adatte. Abbiamo perciò intrapreso l'esame di un gran numero di sistemi binari tra detti ossidi.

Nello studio di questi sistemi, per raggiungere le condizioni di equilibrio e permettere la formazione di soluzioni solide omogenee, non abbiamo potuto sempre applicare i metodi ordinariamente usati.

I metodi della cristallizzazione da soluzioni e della solidificazione di miscele fuse sono difficilmente applicabili agli ossidi per la scarsità di solventi che non agiscano chimicamente su di essi, per la alta temperatura di fusione, per la instabilità o volatilità di certi ossidi a tali temperature. Il metodo della diffusione allo stato solido richiede per lo più lungo tempo per ottenere soluzioni solide omogenee e non è sempre facilmente applicabile, data l'alta temperatura di fusione di certi ossidi, essendo la diffusione rapida soltanto a temperature non troppo lontane da quella di fusione. Noi abbiamo potuto applicare vantaggiosamente questo metodo per il sistema CdO-CaO , a temperature superiori ai 600° .

Abbiamo trovato in genere molto pratico e semplice il metodo di preparazione di soluzioni solide tra ossidi per decomposizione di soluzioni solide preformate tra altri composti degli stessi metalli ottenute per cristallizzazione o per fusione o per precipitazione.

Comunemente abbiamo usato la rapida calcinazione di soluzioni solide tra idrossidi o tra carbonati (ottenute per precipitazione) ⁽⁶⁾.

Riferiamo qui i risultati ottenuti dall'esame coi raggi X dei sistemi binari tra l'ossido di calcio e quelli di cadmio, manganese, cobalto, nichelio, magnesio. In una prossima Nota riferirà uno di noi sugli altri sistemi binari tra i sopra nominati ossidi di metalli bivalenti.

Sistema CdO-CaO. — La grande vicinanza che sussiste nei valori dei diametri atomici degli ioni cadmio e calcio bivalenti (2,08 e 2,16 Å) fa prevedere un perfetto isomorfismo tra i corrispondenti ossidi, che i risultati sperimentali hanno pienamente confermato. In questo, come in molti altri casi, si osserva che l'analogia chimica non ha grande influenza sull'isomorfismo, vedremo in seguito come sia più difficile la formazione di soluzioni solide tra gli ossidi dei diversi metalli alcalino terrosi, di quanto non lo sia tra quelli di calcio e di cadmio, che molto meno si assomigliano nel comportamento chimico.

Noi abbiamo ottenuto le soluzioni solide tra i due ossidi con due diversi metodi:

- 1) calcinazione delle soluzioni solide corrispondenti tra gli idrossidi ottenute per precipitazione;
- 2) diffusione allo stato solido a diverse temperature da miscele meccaniche degli ossidi puri.

Tutti e due i metodi hanno portato ai medesimi risultati ed hanno permesso di constatare una completa solubilità tra i due ossidi allo stato solido.

Per l'esame röntgenografico ci siamo valse del metodo delle polveri e della camera di precisione che già abbiamo descritto in altra Nota ⁽⁷⁾. Abbiamo anche esaminato per controllo gli ossidi puri; i dati ottenuti concordano con quelli precedentemente noti ⁽⁸⁾.

Come sorgente di raggi X abbiamo usato per questo, come anche per gli altri sistemi esaminati, un tubo Philips ad elettroni ad anticatodi ricambiabili. Usando anticatodi adatti e la precauzione di ripulire molto di frequente la superficie dell'anticatodo dal velo di tungsteno

⁽⁶⁾ *G. Natta ed L. Passerini*, loc. cit. ⁽⁷⁾ *G. Natta ed L. Passerini*, questa Gazzetta, 58, 600 (1928). ⁽⁸⁾ Per l'ossido di cadmio *W. P. Davey ed E. O. Hoffmann*, trovano $a = 4,72 \text{ \AA}$, *Phys. Rev.*, 15, 333 (1920); *P. Scherrer*, trova $a = 4,72 \text{ \AA}$; *Zeit. f. Krist.*, 57, 186 (1922); *V. M. Goldschmidt*, $a = 4,69 \text{ \AA} \pm 0,02$. *Geoch. Verteilungsgesetze der Elemente. Norke Vid. Akad. Oslo*, 7, 146 (1927). Per l'ossido di calcio, *W. Gerlach* trova $a = 4,768 \text{ \AA} \pm 0,05$. *Zeit. f. Phys.*, 9, 184 (1922); *W. P. Davey*, $a = 4,84 \text{ \AA}$. *Phys. Rev.*, 19, 248 (1922) e in una successiva determinazione $a = 4,790 \text{ \AA} \pm 0,004$, *Phys. Rev.*, 21, 213 (1923); *V. M. Goldschmidt*, $a = 4,802 \text{ \AA} \pm 0,006$, loc. cit.

proiettato dal filamento incandescente, abbiamo potuto ottenere nella maggioranza dei casi dei fotogrammi nitidi e fotometrabili.

TABELLA II.

h k l	(Ca, Cd)O				CdO				CaO			
	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	0,292	md	2,634	4,56	0,290	mf	2,650	4,59	0,294	d	2,621	4,54
0 0 2	0,328	d	2,344	4,69	0,333	mf	2,310	4,62	0,325	mf	2,367	4,73
2 0 2	0,460	f	1,674	4,73	0,465	f	1,654	4,68	0,458	f	1,680	4,75
1 1 3	0,538	f	1,430	4,74	0,544	f	1,415	4,69	0,535	mf	1,438	4,77
2 2 2	0,563	mf	1,368	4,74	0,568	mf	1,355	4,70	0,558	mf	1,378	4,78
0 0 4	0,650	d	1,185	4,74	0,657	md	1,172	4,69	0,647	md	1,191	4,76
3 1 3	0,706	mf	1,090	4,75	0,712	f	1,080	4,71	0,703	md	1,094	4,77
2 0 4	0,725	f	1,063	4,76	0,729	f	1,056	4,72	0,718	f	1,071	4,79
2 2 4	0,794	f	0,970	4,75	0,798	f	0,964	4,72	0,787	f	0,978	4,79
3 3 3 } 1 5 1 }	0,842	md	0,914	4,75	0,847	mf	0,908	4,71	0,833	md	0,924	4,79
4 0 4	0,915	d	0,842	4,76	0,922	m	0,835	4,73	0,912	m	0,845	4,80

Per il sistema CdO-CaO è risultato conveniente l'uso di un antiscattering di rame. Nelle Tab. N. 2 e N. 3 sono raccolti i risultati del calcolo dei fotogrammi degli ossidi puri e delle soluzioni solide ottenute per calcinazione delle soluzioni solide tra idrossidi a circa 300°. A tale temperatura, come vedremo in seguito, non potrebbe praticamente aver luogo in una miscela, almeno nel tempo dell'esperienza, una sensibile diffusione allo stato solido.

Il lato della cella elementare, che risulta di 4,725 Å per l'ossido di cadmio puro, sale a 4,74 Å per la soluzione solida al 25% di ossido di calcio, a 4,76 Å per quella al 50%, a 4,775 Å per quella al 75%, per raggiungere i 4,795 Å per l'ossido di calcio puro.

Come valore del lato a della cella elementare si è assunto quello limite a cui tendono i valori medi sperimentali di a per angoli di riflessione tendenti a 90°. Entro i limiti degli errori sperimentali e di lettura (0,005 Å) il lato delle soluzioni solide varia proporzionalmente con la composizione. I valori che si calcolano per il lato della cella elementare e per la densità sono raccolti in tabella IV.

TABELLA III.

h k l	(Ca, Ca)O CaO 75% CdO 25%				(Ca, Ca)O CaO 25% CdO 75%			
	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	—	—	—	—	0,291	m	2,644	4,58
0 0 2	0,332	md	2,321	4,64	0,334	m	2,305	4,61
2 0 2	0,462	f	1,668	4,72	0,463	f	1,662	4,70
1 1 3	0,540	f	1,426	4,73	0,544	f	1,415	4,69
2 2 2	0,562	mf	1,371	4,75	0,567	md	1,358	4,71
3 1 3	0,706	d	1,090	4,75	0,712	m	1,082	4,72
2 0 4	0,725	f	1,063	4,76	0,730	f	1,057	4,73
2 2 4	0,791	mf	0,974	4,77	0,797	mf	0,966	4,73
3 3 3 } 1 5 1 }	0,840	md	0,917	4,77	0,844	md	0,913	4,74
4 0 4	0,913	d	0,843	4,77	0,918	d	0,839	4,74
3 1 5	0,954	d	0,807	4,78	—	—	—	—

TABELLA IV.

Soluzioni solide	a in 10^{-8} cm.	v in 10^{-24} cmc.	d
100 % CaO —	4,795 \pm 0,005	110,3 \pm 0,3	3,38 \pm 0,05
75 % CaO-25 % CdO	4,775 »	108,9 »	4,53 »
50 % CaO-50 % CdO	4,760 »	107,8 »	5,68 »
25 % CaO-75 % CdO	4,740 »	106,5 »	6,88 »
— 100 % CdO	4,725 »	105,5 »	8,09 »

Oltre che con questi metodi abbiamo potuto ottenere soluzioni solide, tra gli ossidi di cadmio e di calcio dalle loro miscele meccaniche per diffusione allo stato solido. Abbiamo effettuato esperienze a diverse temperature ed abbiamo potuto seguire coi raggi X il processo della diffusione, esaminando la miscela prima dell'inizio della diffusione e poi via via man mano che questa procede. I fotogrammi abbastanza nitidi hanno potuto essere microfotometrati con un microfotometro Kipp e

Zonen. Le curve delle intensità sono rappresentate in figura 1. Le due curve inferiori rappresentano i fotogrammi degli ossidi puri, le due superiori la miscela al 50% rispettivamente dopo un'ora di riscaldamento a 600° e dopo mezz'ora a 900°. Lo stesso risultato si ottiene dopo due ore e mezzo di riscaldamento a 600°. Il fotogramma della miscela meccanica prima del riscaldamento presenta le linee dei due ossidi puri nella loro posizione invariata, le linee dell'ossido di calcio risultano però nel fotogramma debolissime rispetto a quelle dell'ossido di cadmio per la grande differenza di peso atomico e quindi nel potere diffusivo sui raggi X, dei due ioni metallici.

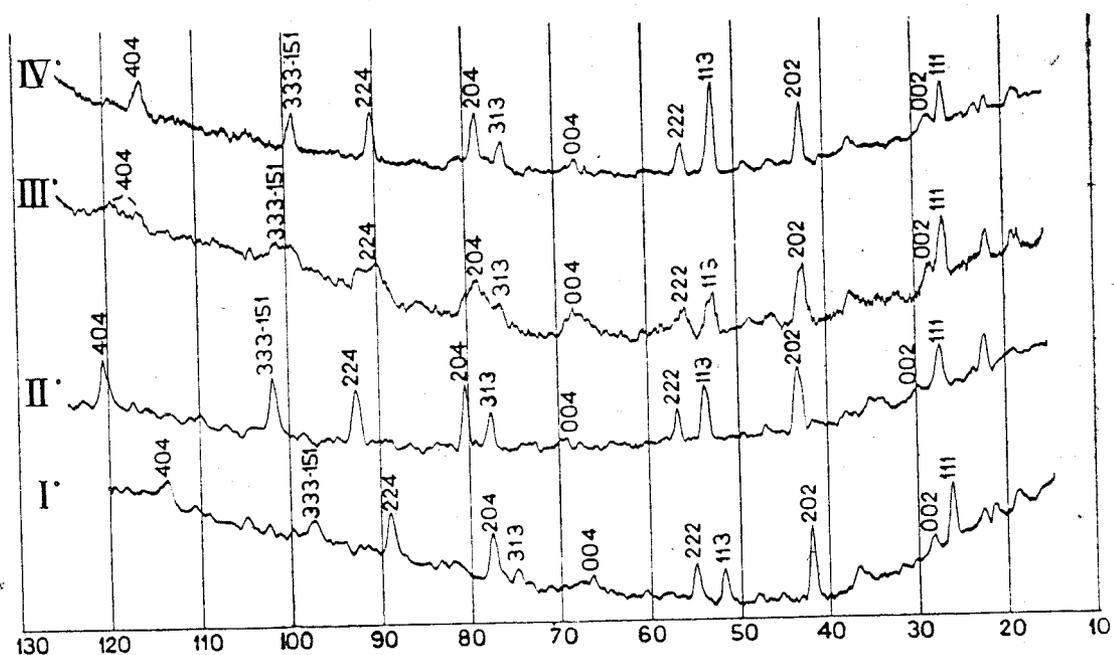


Fig. 1

I	Microfotometria del CaO.
II	» » CdO.
III	» della miscela 50% CdO-50% CaO riscaldata 1 ora a 600°.
IV	» » » » » » 1/2 » » 900°.

Dopo un'ora di riscaldamento a 600° si è già iniziata la diffusione ma è ancora ben lungi dall'essere completa. Attorno ai granuli di ossido di calcio si avranno soluzioni più ricche in calcio che in cadmio e l'inverso si avrà attorno ai primitivi granuli di ossido di cadmio. Da ciò ne deriva una inomogeneità nella composizione delle soluzioni solide e siccome tutti i cristalli di miscela di composizione diversa producono delle linee di diffrazione tutte leggermente spostate, risultano in definitiva nei fotogrammi, come somma dei diversi effetti, delle linee molto allargate, di aspetto simile a quello delle sostanze colloidali. Così appunto si presentano i fotogrammi delle miscele dopo un'ora di riscal-

damento a 600°. Continuando il riscaldamento e preferibilmente aumentando la temperatura la diffusione prosegue e si arresta soltanto quando si giunge ad una soluzione solida di composizione omogenea. Le linee prima sbandate man mano si assottigliano ed infine il fotogramma assume un aspetto normale simile a quello dell'ossido puro. Se però si osserva la posizione delle linee si nota che queste sono spostate ed hanno posizioni che, per la soluzione al 50% molecolare, risultano perfettamente intermedie a quelle degli ossidi puri. Nella tabella N. 5 sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma delle soluzioni solide, così ottenute, al 50% mol. Dopo un riscaldamento breve a 1200° e rapido raffreddamento non si osserva nessun ulteriore cambiamento dei fotogrammi. Il lato della cella elementare risulta all'incirca eguale a quello che si era calcolato dai fotogrammi delle soluzioni solide ottenute per decomposizione degli idrossidi, soltanto nel fotogramma del prodotto ottenuto per diffusione e quindi a temperature più alte le linee appaiono più nitide.

TABELLA V.

SOLUZIONE SOLIDA 50% CdO-50% CaO OTTENUTA PER DIFFUSIONE.

h k l	λ	$\text{sen } \theta/2$	d	a	I. oss.
0 0 2	α	0,334	2,306	4,61	f
2 0 2	β	0,421	1,647	4,66	md
2 0 2	α	0,466	1,651	4,67	f
1 1 3	α	0,545	1,413	4,68	f
2 2 2	α	0,568	1,356	4,69	mf
0 0 4	α	0,656	1,173	4,69	md
3 1 3	α	0,712	1,082	4,71	mf
2 0 4	α	0,730	1,054	4,72	f
2 2 4	α	0,797	0,966	4,73	ff
3 3 3 } 1 5 1 }	α	0,846	0,910	4,73	ff
3 5 1	β	0,866	0,802	4,74	d
2 0 5	α	0,877	0,878	4,73	md
4 0 4	α	0,917	0,840	4,75	f
3 5 1	α	0,957	0,805	4,76	ff

La formazione della soluzione solida è anche accompagnata da una variazione del colore della miscela che da bruna, prima dell'inizio della diffusione, diventa rosea a diffusione ultimata. Si è controllato mediante l'analisi che alla temperatura usata per la diffusione non si è avuta perdita alcuna di ossido di cadmio per sublimazione.

Sistema MnO-CaO. — La differenza tra i diametri atomici del manganese e del calcio bivalenti è molto maggiore di quella che si osserva tra i diametri del cadmio e del calcio. Ne deriva una maggiore diversità nelle costanti reticolari dei corrispondenti ossidi, che hanno infatti lati delle celle elementari che differiscono di $0,35 \text{ \AA}$. Conseguentemente la solubilità allo stato solido, almeno per le fasi stabili a bassa temperatura, risulta per il sistema MnO-CaO meno completa che per il sistema CaO-CdO.

Abbiamo infatti riscontrato una solubilità limitata nelle soluzioni solide tra ossido di manganese e di cadmio. Queste furono preparate con lo stesso metodo, usato per il sistema CaO-CdO, ossia disidratando le soluzioni solide tra idrossidi ottenute per precipitazione.

TABELLA VI.

h k l	CaO				Soluzione solida ottenuta dal prodotto: 90% CaO-10% MnO			
	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	0,357	md	2,712	4,70	0,364	d	2,656	4,60
0 0 2	0,411	mf	2,350	4,70	0,415	mf	2,332	4,66
2 0 2	0,576	f	1,678	4,75	0,578	f	1,673	4,73
1 1 3	0,674	mf	1,434	4,76	0,678	m	1,426	4,73
2 2 2	0,703	mf	1,375	4,76	0,707	m	1,368	4,74
0 0 4	0,809	m	1,195	4,78	0,813	md	1,188	4,75
3 1 3	0,881	m	1,098	4,79	0,888	md	1,089	4,75
2 0 4	0,904	ff	1,069	4,79	0,908	f	1,064	4,76

Abbiamo esaminato coi raggi X, usando le radiazioni di un anticatodo di ferro ed il medesimo dispositivo sperimentale, tanto l'ossido manganeseo pel quale si trova $a = 4,415 \text{ \AA}$, che quello di calcio pel

quale risulta $a = 4,79 \text{ \AA}$, valori abbastanza concordanti con quelli precedentemente noti (⁹).

TABELLA VII.

SOLUZIONI SOLIDE OTTENUTE DAL PRODOTTO AL 25 % MnO-75 % CaO.

sen $\theta/2$	I. oss.	d	Struttura tipo MnO		Struttura tipo CaO	
			h k l	a	h k l	a
0,360	d	2,684	—	—	1 1 1	4,65
0,412	m	2,349	—	—	0 0 2	4,70
0,432	m	2,237	0 0 2	4,46	—	—
0,581	f	1,662	—	—	2 0 2	4,70
0,610	m	1,584	2 0 2	4,48	—	—
0,680	md	1,421	—	—	1 1 3	4,71
0,709	md	1,364	—	—	2 2 2	4,72
0,716	dd	1,349	1 1 3	4,48	—	—
0,892	d	1,084	—	—	3 1 3	4,73
0,916	mf	1,056	—	—	2 0 4	4,72

I prodotti al 90 % ed al 75 % di calcio presentano delle linee molto intense ordinabili per delle celle aventi rispettivamente lati di 4,755 e di 4,725 \AA , inferiori di 0,035 e di 0,065 \AA a quella del CaO puro. Secondo la legge di Vegard tali soluzioni solide avrebbero composizioni corrispondenti rispettivamente al 9 ed al 17 % di MnO. Compaiono inoltre nel fotogramma del prodotto al 75 % di CaO alcune linee molto deboli ordinabili secondo una cella avente un lato di 4,48 \AA , di 0,065 \AA , superiore a quello dell'ossido manganeso puro. I fotogrammi dei prodotti al 65 ed al 50 % mol. di ossido di calcio presentano entrambi due sistemi di linee, ordinabili rispettivamente per una cella di 4,715 \AA e di 4,48 \AA , differiscono soltanto perchè il primo ha più intense le linee dell'ossido di calcio, il secondo più intense quelle dell'ossido manganeso.

(⁹) Per il lato della cella dell'ossido manganeso si hanno i seguenti dati:
 $a = 4,40 \text{ \AA}$ G. R. Levi, Rend. R. Istit. Lombardo di Scienze e Lett., 57, 619 (1924);
 $a = 4,409 \text{ \AA}$ C. Fontana, questa Gazzetta, 56, 396 (1926); $a = 4,47 \text{ \AA}$ H. Ott, Zeit.
 f. Krist., 63, 222 (1926); $a = 4,435 \pm 0,003 \text{ \AA}$ G. M. Goldschmidt, loc. cit.

Le soluzioni solide corrispondenti dovrebbero contenere secondo la legge di Vegard la prima 20 % di MnO e 80 % di CaO, la seconda 83 % di MnO e 17 % di CaO.

TABELLA VIII.

Soluzioni ottenute dal prodotto: 35 % MnO-65 % CaO						Soluzioni solide ottenute dal prodotto: 50 % MnO-50 % CaO							
sen	I.	d	Struttura tipo MnO		Struttura tipo CaO		sen	I.	d	Struttura tipo MnO		Struttura tipo CaO	
$\theta/2$	oss.		k h l	a	h k l	a	$\theta/2$	oss.		h k l	a	h k l	a
0,361	d	2,680	—	—	1 1 1	4,64	0,384	m	2,516	1 1 1	4,36	—	—
0,415	mf	2,331	—	—	0 0 2	4,66	0,415	md	2,332	—	—	0 0 2	4,66
0,438	mf	2,206	0 0 2	4,41	—	—	0,441	f	2,190	0 0 2	4,38	—	—
0,581	f	1,663	—	—	2 0 2	4,70	0,584	md	1,657	—	—	2 0 2	4,69
0,613	f	1,577	2 0 2	4,46	—	—	0,616	f	1,571	2 0 2	4,45	—	—
0,681	m	1,418	—	—	1 1 3	4,71	0,719	m	1,344	1 1 3	4,46	—	—
0,710	md	1,362	—	—	2 2 2	4,72	0,752	m	1,284	2 2 2	4,45	—	—
0,717	d	1,348	1 1 3	4,47	—	—	0,863	d	1,120	0 0 4	4,48	—	—
0,746	d	1,295	2 2 2	4,48	—	—	0,895	dd	1,080	—	—	3 1 3	4,71
0,894	d	1,081	—	—	3 1 3	4,71	0,916	d	1,055	—	—	2 0 4	4,72
0,916	f	1,056	—	—	2 0 4	4,72	0,940	dd	1,028	3 1 3	4,48	—	—

Il prodotto al 25 % di CaO presenta un solo sistema di linee ben ordinabili per una cella avente un lato di 4,475 Å, di poco inferiore a quello di una delle due fasi osservate nel prodotto al 50 %. Per il prodotto al 10 % di CaO si ha pure un solo sistema di linee che corrispondono ad una cella di 4,45 Å di lato che, sempre secondo la legge di Vegard, corrisponderebbe ad una soluzione solida al 9 % di CaO.

Si osserva che il reticolo si deforma subito fortemente per la sostituzione di piccole quantità di un elemento con un altro a diametro atomico diverso e non appare deformarsi ulteriormente in modo notevole per una variazione ulteriore della composizione del prodotto. Abbiamo calcolato la composizione delle soluzioni solide supponendo si verifichi anche qui la legge di Vegard, riteniamo però molto probabile che, nei casi di solubilità limitata, la deformazione dei reticoli non segua sempre esattamente tale legge.

TABELLA IX.

h k l	MnO				Soluzione solida ottenuta dal prodotto: 10% CaO-90% MnO				Soluzione solida ottenuta dal prodotto: 25% CaO-75% MnO			
	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a	sen $\theta/2$	I. oss.	d	a
1 1 1	0,389	mf	2 485	4,33	0,381	m	2,537	4,39	0,386	md	2,506	4,34
0 0 2	0,445	ff	2,175	4,35	0,438	ff	2,206	4,41	0,443	ff	2,183	4,37
2 0 2	0,627	ff	1,543	4,37	0,617	ff	1,567	4,43	0,617	ff	1,567	4,43
1 1 3	0,733	mf	1,320	4,38	0,722	m	1,339	4,44	0,722	m	1,339	4,44
2 2 2	0,764	mf	1,265	4,39	0,754	m	1,282	4,44	0,751	m	1,287	4,46
0 0 4	0,880	m	1,099	4,41	0,869	md	1,113	4,45	0,864	md	1,118	4,47
3 1 3	0,955	m	1,012	4,42	0,947	md	1,022	4,45	0,940	md	1,028	4,48

I prodotti prima considerati sono stati tutti ottenuti a bassa temperatura. Per osservare se la solubilità allo stato solido varia, per questo sistema, col variare della temperatura si è riscaldato il prodotto al 25 % di MnO a 900° in crogiolo di quarzo per un'ora e quindi lo si è temprato per immersione in acqua. Il fotogramma di questo prodotto è identico per la posizione delle linee a quello ottenuto a bassa temperatura, con la sola differenza che le linee risultano punteggiate perchè ha avuto luogo ad alta temperatura un forte accrescimento dei cristallini. La ricristallizzazione constatata dimostra che alla temperatura usata poteva aver luogo un processo di diffusione se la composizione delle fasi presenti non avesse corrisposto a quella dell'equilibrio a tale temperatura.

Sistemi CaO-CoO, CaO-NiO, CaO-MgO. — La differenza tra il diametro ionico del calcio e quelli degli ioni bivalenti, cobalto, nichelio, magnesio è talmente grande che anche nei sistemi tra l'idrossido di calcio e quelli di questi elementi non si era potuto osservare alcuna solubilità allo stato solido.

Esaminando i prodotti ottenuti per calcinazione delle miscele di idrossidi, preparate per precipitazione contemporanea con KOH da soluzioni dei cloruri, si sono ritrovate nei fotogrammi, nella loro posizione invariata, le linee degli ossidi puri.

Per il sistema CaO-MgO si è anche tentato di giungere alla formazione di soluzioni solide scaldando lungamente, in un forno elettrico a resistenza di grafite, la miscela meccanica al 50 % degli ossidi di calcio e di magnesio, a circa 1500°, temperatura alla quale dovrebbe

indubbiamente, se vi fosse solubilità tra i due ossidi allo stato solido, aver luogo un processo di diffusione.

Il fotogramma del prodotto scaldato a 1500° non differisce da quello ottenuto per disidratazione degli idrossidi, presenta soltanto le linee molto più nitide, perchè i singoli cristalli hanno potuto accrescersi a tale alta temperatura. Non si osserva nelle posizioni delle linee nessun spostamento apprezzabile rispetto a quello degli ossidi puri.

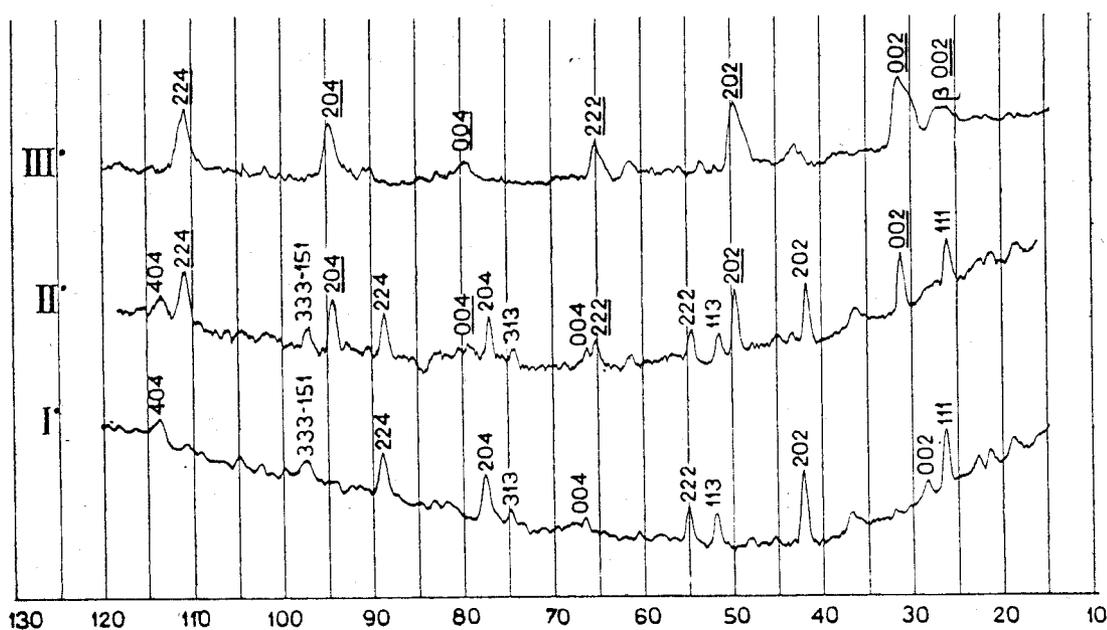


Fig. 2.

- I Microfotometria del CaO.
 II » della miscela 50% CaO-50% MgO riscaldata a 1500° .
 III » del MgO.

In figura 2 sono riprodotte le microfotometrie degli ossidi di magnesio e di calcio e quella della miscela meccanica di quantità equimolecolari dei due ossidi riscaldata a 1500° . Per brevità non riportiamo le microfotometrie relative ai sistemi CaO-CoO e CaO-NiO che hanno aspetto analogo.

La sensibilità dei dispositivi usati, ammettendo che si verifichi, nelle deformazioni dei reticoli per la formazione di soluzioni solide, la legge di Vegard, permetterebbe di rivelare per il caso dei sistemi CaO-MgO, CaO-CoO, Ca-NiO uno spostamento delle linee degli ossidi, già quando la composizione delle soluzioni solide corrispondesse al 0,4-05% di soluto.

Possiamo quindi affermare tanto per il sistema MgO-CaO quanto per quelli CaO-NiO e CaO-CoO che non ha luogo, almeno nelle condi-

zioni da noi sperimentate, nessuna formazione di composti nè di soluzioni solide (o per lo meno di soluzioni solide contenenti più del 0,4-0,5 % molecolare di soluto).

RIASSUNTO.

1. Sono stati esaminati coi raggi X, col metodo delle polveri e per alcuni sistemi binari tra l'ossido di calcio ed altri ossidi di metalli bivalenti, i prodotti ottenuti calcinando, a temperature soltanto leggermente superiori a quelle di completa disidratazione, le miscele o le soluzioni solide di idrossidi preparate per precipitazione.

I fotogrammi di tali prodotti furono paragonati con quelli degli ossidi semplici e delle loro miscele meccaniche.

2. Per il sistema $\text{CaO}-\text{CdO}$ esiste una completa e perfetta miscibilità tra i due ossidi allo stato solido, la deformazione dei reticoli risulta, entro i limiti sperimentali di errore, proporzionale alla composizione. Identiche soluzioni solide sono state ottenute da miscele meccaniche degli ossidi puri per diffusione a temperature superiori a 600° .

3. Per il sistema $\text{CaO}-\text{MnO}$ si è osservato solo una miscibilità parziale tra i due ossidi che non sembra variare sensibilmente con la temperatura.

4. Per i sistemi $\text{CaO}-\text{NiO}$; $\text{CaO}-\text{CdO}$; $\text{CaO}-\text{MgO}$ (e per quest'ultimo nemmeno a 1500°) non si è osservato formazione alcuna nè di soluzioni solide nè di composti.

5. Nella serie dei sistemi binari tra l'ossido di calcio ed altri ossidi a reticolo simile la solubilità allo stato solido decresce rapidamente con l'aumentare delle differenze tra i diametri degli ioni metallici.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Novembre 1928
