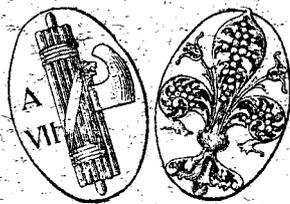


NATTA G. E PASSERINI L.

Grandezze atomiche ed isomorfismo

ESTRATTO

dagli ATTI DEL III CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA PURA ED APPLICATA
Firenze e Toscana, Maggio 1929. - VII



ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

Via IV Novembre, 154

ROMA

NATTA G. E PASSERINI L.

Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico - Milano

Grandezze atomiche ed isomorfismo.

L'analisi röntgenografica, rivelando l'intima struttura dei cristalli, ha permesso di conoscere più profondamente la natura del fenomeno dell'isomorfismo. Le nostre nozioni su questo fenomeno erano già andate via via modificandosi ed integrandosi con lo sviluppo della chimica cristallografica. Infatti, secondo la vecchia definizione del Mitscherlich, l'isomorfismo è la proprietà che presentano dei corpi, aventi analoga composizione chimica, di cristallizzare nella stessa forma e dare cristalli di miscela in proporzioni varie. In seguito il concetto di isomorfismo apparve più complesso e la prima definizione ha dovuto subire delle modifiche. Si era dimostrato non essere necessario che i corpi isomorfi abbiano la stessa forma cristallina, ma sufficiente che cristallizzino in forme simili, bastando che siano isosimmetrici e presentino valori vicini negli angoli omologhi. Per spiegare i casi frequenti di soluzioni solide tra sostanze che cristallizzano in forme completamente diverse, si era ammesso che esista un isodimorfismo, anche quando non si era potuto confermare direttamente il dimorfismo di uno o di entrambi i corpi isomorfi. Si è anche trovato che l'analoga nella composizione chimica non ha un valore assoluto. Il caso dell'albite e dell'anortite è noto da lungo tempo. Le soluzioni solide tra il cloruro di litio cubico e quello di magnesio romboedrico (1) ci danno un altro esempio di isomorfismo tra sostanze che presentano una ben scarsa analogia chimica e cristallografica. Inoltre si osserva, per molte serie isomorfe, che in certi casi si presenta un isomorfismo più perfetto tra composti di atomi od ioni, aventi una scarsa analogia chimica, che non tra altri, chimicamente molto più simili. L'isomorfismo tra gli ioni calcio e cadmio bivalenti è più completo che non tra calcio e stronzio e tra calcio e bario (2).

Si hanno inoltre dei casi per i quali l'isomorfismo è molto incerto od imperfetto, come quello, tra i cristalli romboedrici, morfologicamente somi-

(1) G. Bruni e A. Ferrari, Rendic. Accad. Lincei, II, (6°), 457 (1925).

(2) G. Natta e L. Passerini, Gazz. Chim. Ital., 59 (1929), 129.

gliantissimi, del nitrato sodico e della calcite, che possono l'uno sull'altro accrescersi; dei cristalli rombici del solfato di bario e del permanganato potassico, che pare diano soluzioni solide (3).

L'analogia chimica non può quindi essere considerata come la causa essenziale dell'isomorfismo.

Si era osservato già da lungo tempo che i corpi isomorfi presentano in genere volumi molecolari molto simili e che le soluzioni solide hanno proprietà fisiche pure vicine ed intermedie a quelle dei componenti. Ma le ipotesi che attribuivano l'isomorfismo esclusivamente alle analogie nelle grandezze atomiche degli elementi o nelle dimensioni dei gruppi isomorfi, non avevano avuto, sino a pochi anni or sono, una conferma diretta, non risultando tali grandezze note con certezza e presentandosi delle anomalie nei raffronti tra le diverse serie, (per es. tra quelle degli ossidi e dei solfuri) allora non facilmente spiegabili. Ancora non si sapevano distinguere i composti ionici da quelli non ionici e non si conosceva quali differenze sussistano tra le dimensioni dell'atomo e dell'ione dello stesso elemento.

Importantissimo è il contributo alla risoluzione dei problemi relativi all'isomorfismo che ha ora portato l'applicazione dei metodi röntgenografici allo studio della intima struttura reticolare. Determinate le dimensioni degli atomi e degli ioni nei cristalli si è osservato che ordinariamente nelle soluzioni solide non si ha che una sostituzione disordinata di un certo numero di atomi o di radicali, occupanti certe determinate posizioni nel reticolo, con atomi o radicali di dimensioni simili.

Goldschmidt (4) afferma, in base appunto alle sue ricerche coi raggi X, che risultano isomorfe due sostanze soltanto quando presentano parallelepipedi (celle) elementari geometricamente simili, purchè in questi si trovino un egual numero di atomi ordinati pure in modo geometricamente simile, ed in entrambi sia presente lo stesso numero di cariche positive e di cariche negative. Come fattore fondamentale dell'isomorfismo considera le grandezze relative degli elementi del reticolo e la loro relativa forza di polarizzazione.

Queste ipotesi del Goldschmidt sono soddisfatte genericamente dalla maggior parte delle sostanze inorganiche isomorfe. L'eguaglianza tra il numero delle cariche elettriche complessive degli ioni contenuti nelle celle elementari è soddisfatta anche per i casi anortite-albite e cloruro di magnesio-cloruro di litio, ma per quest'ultimo non vi è l'eguaglianza richiesta tra il numero di atomi, che pure non si ritrova in numerose soluzioni solide tra

(3) D. Balarew, Z. anorg. allgem. Chem., 156, 301 (1926); 162, 344; 163, 141 (1927).

(4) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII (1927).

sostanze organiche, quali le benzolo-tiofene (5) e nelle soluzioni dei cloruri trivalenti (alluminio, ferro, ecc.) nel reticolo di quelli monovalenti (potassio, ammonio, ecc.).

Ma anche tralasciando per ora questi casi particolari, noi vediamo che il Goldschmidt ed i suoi collaboratori, il Vegard e tutti gli altri che hanno studiato coi raggi X sistemi isomorfi, hanno esaminato il problema dell'isomorfismo per quanto riguarda le condizioni per la miscibilità, solo da un punto di vista qualitativo. Il Goldschmidt (6) afferma soltanto che la miscibilità isomorfa può presentarsi in misura notevole, a temperature non troppo vicine a quella di fusione, quando i raggi degli ioni isomorfi non presentano tra di loro una differenza maggiore del 15% (riferita a quella del raggio dell'ione più piccolo). Non ci pare che questa affermazione sia stata confermata da un numero sufficiente di dati sperimentali e non ci risulta soddisfatta da numerose soluzioni solide da noi esaminate.

Nell'esame coi raggi X intrapreso da noi per i sistemi tra gli ossidi ed idrossidi di metalli bivalenti (7) e da Passerini (8) anche per gli ossidi di metalli trivalenti e tetravalenti si sono potute esaminare delle larghe serie di composti isomorfi e vedere quali relazioni quantitative sussistano tra le dimensioni atomiche e la solubilità allo stato solido.

Ci limitiamo in questa comunicazione a considerare i sistemi tra ossidi ed idrossidi di metalli bivalenti a raggio ionico compreso tra 0,70 e 1,06 Å. Riferiremo in altra sede sui sistemi tra ossidi trivalenti e tetravalenti.

Le soluzioni solide sono state ottenute per gli idrossidi (9) per precipitazione, per gli ossidi per disidratazione a bassa temperatura di quelle tra gli idrossidi o tra i carbonati basici, operando perciò a temperature molto lontane da quelle di fusione dei componenti. Per certi sistemi sono state anche ottenute delle soluzioni solide per diffusione, ad es. per il sistema CaO-CdO a circa 500°. Non conoscendosi la temperatura di fusione degli ossidi CdO, CoO, NiO non si è potuto stabilire se la diffusione può aver luogo, come riteniamo, anche a temperature inferiori a quei limiti medi che Tammann (10) ha espresso in funzione della temperatura assoluta di fusione del componente più facilmente fusibile.

Dall'esame coi raggi X con il metodo delle polveri, usando un dispositivo sperimentale che permette una approssimazione di $\pm 0,005$ Å nella

(5) G. Bruni e G. Natta, *Rec.trav. chim.*, 48, 860 (1929).

(6) V. M. Goldschmidt, *loc. cit.*

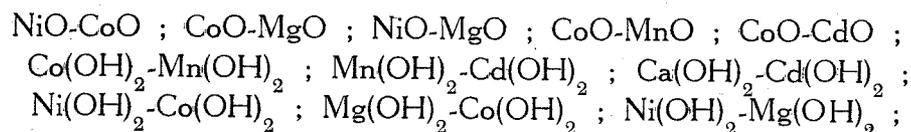
(7) G. Natta e L. Passerini, *loc. cit.*

(8) L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 59, 144 (1929) e lavori in corso di pubblicazione.

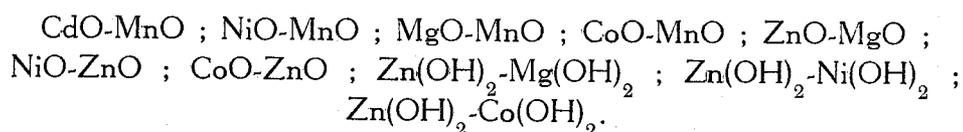
(9) G. Natta e L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 597 (1928).

(10) G. Tammann e J. Schneider, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 157, 321 (1926).

determinazione del lato della cella elementare, abbiamo potuto stabilire che danno soluzioni solide in tutti i rapporti i sistemi :

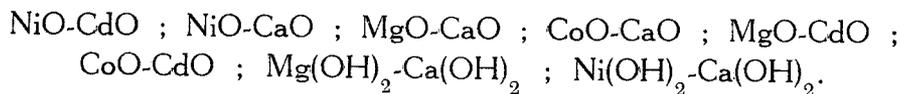


Forniscono invece soluzioni solide parziali i sistemi :



Tra questi sistemi quelli aventi come componenti l'ossido o l'idrossido di zinco presentano due tipi di soluzioni solide a simmetria diversa, mentre gli altri presentano due serie di soluzioni solide che posseggono lo stesso tipo di reticolo e differiscono solo per la grandezza delle celle elementari.

Non si è osservata coi nostri dispositivi e nelle nostre condizioni sperimentali nessuna formazione di soluzioni solide per i seguenti sistemi :



AmMESSO che i cationi bivalenti presentino i raggi atomici quali risultano supponendo la tangenza degli atomi nelle celle elementari degli ossidi e ponendo 1,32Å come raggio dell'ione ossigeno bivalente abbiamo i seguenti valori (11) :

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{++} &= 0,75, \text{Ni}^{++} = 0,77, \text{Mg}^{++} = 0,78, \text{Co}^{++} = 0,80, \\ \text{Fe}^{++} &= 0,82, \text{Mn}^{++} = 0,89, \text{Cd}^{++} = 1,04, \text{Ca}^{++} = 1,08 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Possiamo riunire i sistemi considerati nella seguente tabella, nella quale ogni casella corrisponde al sistema i cui componenti sono indicati alla testa delle due colonne una orizzontale, l'altra verticale, che si incontrano al posto della casella considerata. In tale tabella gli ossidi semplici sono ordinati secondo i raggi atomici crescenti.

Risulta evidente che devono sussistere notevoli analogie tra i diametri

(11) G. Natta e L. Passerini, Gazz. Chim. Ital., 59, 129 (1929).

ionici perchè possa aver luogo la formazione di soluzioni solide. In base all'esame dei sistemi su esposti si è potuto stabilire :

1) Due ossidi cubici di metalli bivalenti possono fornire tra loro soluzioni solide in tutti i rapporti soltanto se il raggio atomico del catione maggiore non è più grande del 13% del catione più piccolo. In questi casi le soluzioni solide seguono esattamente, entro i limiti di errore sperimentali, la legge di Vegard di proporzionalità tra lato della cella elementare e composizione.

2) Possono fornire tra loro soluzioni solide parziali, ma in rapporti ancora abbastanza estesi, due ossidi cubici di cationi bivalenti quando le differenze tra i raggi dei due cationi siano inferiori al 25% del raggio del catione più piccolo. Non si è osservata nessuna formazione di soluzioni solide rilevabili coi raggi X quando la differenza tra i raggi dei due ioni supera

TABELLA I.

Solubilità allo stato solido tra ossidi di cationi bivalenti.

	NiO $a = 4.170$	MgO $a = 4.205$	CoO $a = 4.230$	MnO $a = 4.415$	CdO $a = 4.725$
CaO $a = 4.795$	non solubili	non solubili	non solubili	parziale solubili	totalmente solubili
CdO	non solubili	non solubili	non solubili	parziale solubili	
MnO	parziale solubili	parziale solubili	totalmente solubili		
CoO	totalmente solubili	totalmente solubili			
MgO	totalmente solubili				

il 30% del raggio del catione più piccolo. Tali limiti sono notevolmente superiori a quelli indicati da Goldschmidt.

3) Passando dai sistemi tra ossidi ai sistemi tra altri composti degli stessi cationi si osserva che i limiti di solubilità aumentano con l'aumentare delle dimensioni delle celle elementari. Per gli idrossidi romboedrici, ad es., si hanno ancora soluzioni solide in tutti i rapporti per differenze del 16% tra i raggi degli ioni.

Per i carbonati romboedrici possono ancora formarsi soluzioni solide parziali per differenze tra i raggi degli ioni del 30% circa (come ad es. nelle soluzioni solide naturali tra carbonati di zinco e di cadmio).

4) Quando si hanno soluzioni solide parziali tra due composti isomorfi si osserva che è maggiore la solubilità del composto a cella minore in quello a cella maggiore che la solubilità inversa, come risulta dalla tabella seguente :

TABELLA II.

Sistema	Differenza % tra i raggi degli ioni	% molecolare di soluto nelle soluzioni solide limiti a	
		cella minore	cella maggiore
CaO-MnO	21 %	17 %	20 %
CdO-MnO	17 %	21 %	26 %
NiO-MnO	15,5 %	24 %	28 %
MgO-MnO	14 %	24 %	31 %
CoO-MnO	11,2 %	miscibilità totale	