

3. NATTA: La struttura del ghiaccio.

La struttura reticolare del ghiaccio era stata già studiata da W. H. Bragg nel 1922, valendosi di dati sperimentaliöntgenografici di Dennison. La struttura proposta dal Bragg (fig. 1), che era partito dal presupposto che l'atomo di ossigeno possedeva tanto allo stato neutro che di ione lo stesso raggio di 0,65 Å, non è più accettabile oggi, secondo le moderne vedute sulle dimensioni dell'ione ossigeno bivalente. Difatti il Goldschmidt nelle sue note ricerche sul diametro degli atomi e degli ioni accetta per l'ione ossigeno bivalente il valore determinato dal fisico Vasastjerna di 1,32 Å. L'O. nei suoi lavori sulla struttura degli idrossidi e degli idrati trova dalle misure röntgenografiche per la semidistanza tra i centri di due ioni ossigeno tra loro tangenti valori compresi tra 1,32 ed 1,37 Å, tanto se l'ossigeno appartiene all'ossidrilico dell'idrossido che a molecole d'acqua di cristallizzazione. Secondo questi valori del raggio dell'ossigeno la posizione supposta dal Bragg per gli atomi di idrogeno risulta inammissibile risultando gli atomi di ossigeno tra loro tangenti.

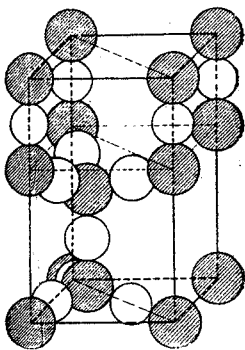


Fig. 1

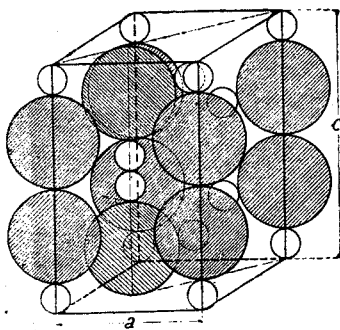


Fig. 2

L'O. espone le sue ricerche sulla struttura del ghiaccio, in base all'esame di fotogrammi ottenuti col metodo delle polveri con una speciale camera che permette di portare il preparato ad una temperatura di circa -180° usando come mezzo raffreddante l'aria liquida, di -40° con l'ammoniaca liquida. Si è specialmente valso di bellissimi fotogrammi ottenuti con anticatodi di ferro e di calcio.

Dal calcolo del fattore di struttura risulta che i centri degli atomi di ossigeno occupano le posizioni indicate in fig. 2. Tali posizioni sostanzialmente coincidono con quelle proposte da Bragg, facendo subire alla cella una semplice traslazione. Per quanto riguarda la posizione degli atomi di idrogeno, non potendo, per il loro potere dispersivo praticamente nullo per raggi X, servirsi del calcolo del fattore di struttura, si è supposto che occupino quella posizione che meglio accordi con le dimensioni dell'atomo di idrogeno ($\sim 0,5$ Å di raggio) e, soddisfacendo alle restrizioni richie-

ste dalla simmetria dei cristalli, porti ad una buona utilizzazione dello spazio reticolare. Una struttura che appare come una delle più probabili è quella rappresentata in fig. 2.

Tale struttura si potrebbe considerare come molto simile all'esagonale compatta qualora si considerasse che i punti di questo aggruppamento fossero occupati da una molecola H_2O . Si osserva infatti nella fig. 2 che gli atomi di ossigeno si ritrovano, spostandosi lungo l'asse singolare del cristallo, in gruppi di 2 atomi tra loro tangenti.

L'ipotesi che l'acqua allo stato solido nell'ordinario ghiaccio si trovi associata in molecole dimere può spiegare molte anomalie nelle sue proprietà fisiche, rispetto a quelle di altri idruri. Ad es. nelle due serie di composti H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te e NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 le proprietà fisiche variano regolarmente col variare del peso atomico dell'elemento combinato con l'idrogeno, e soltanto l'acqua presenta un comportamento anomalo. Presenta temperatura di fusione superiore a tutti gli altri idruri delle due serie, una densità allo stato solido minore che allo stato liquido. La densità allo stato solido degli altri idruri su elencati non era sinora nota. È stata ora determinata con i metodi röntgenografici e con lo stesso dispositivo per l'esame col metodo delle polveri a basse temperature usato nello studio del ghiaccio. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella, dove sono anche riportate le densità allo stato liquido note dalla letteratura.

Mentre gli idruri H_2S , H_2Se , NH_3 , PH_3 , AsH_3 cristallizzano nel sistema cubico, l'acqua e l'acqua ossigenata cristallizzano nell'esagonale.

L'alta temperatura di fusione dell'acqua rispetto a quella degli altri idruri di metallodi bivalenti si può spiegare

Idruro	Temperat. Fusione	Dimensioni della cella elementare	Densità calc. allo stato solido	Dens. nota allo stato liquido
H_2O	-0°	$a = 4,48 \quad c = 7,34$	0,938	1,00
H_2O_2	$-1^{\circ},7$	$(a = 4,11) \quad (c = 6,68)$	(1,69)	1,48
H_2S	-82°	$a = 5,83$	1,178	0,98
H_2Se	-64°	$a = 6,02$	2,480	2,12
H_2Te	-48°	non det.	non det.	2,57
NH_3	-78°	$a = 5,15$	0,831	0,607
PH_3	-132°	$a = 6,30$	0,905	0,746
AsH_3	-113°	$a = 6,48$	2,146	non det.
SbH_3	-88°	non det.	non det.	2,26

ammettendo che il ghiaccio, come risulta dall'esame coi raggi X, sia costituito da molecole H_2O . La minor densità dell'acqua allo stato solido rispetto allo stato liquido viene così spiegata dal maggior grado di associazione che presenta in quest'ultimo stato. Difatti secondo Ramsay e Shelds in base a misure di tensione superficiale l'acqua presenta un grado di associazione che varia da 3,8 (a 0°) a 2,6 (a 100°). La diminuzione di densità per raffreddamento dell'acqua al disotto di 4° si può quindi supporre dovuta alla formazione di molecole di ghiaccio dimere in soluzione nell'acqua liquida costituita da molecole più complesse.