

44

~~38~~

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XI, serie 6^a, 1° sem., fasc. 7. — Roma, aprile 1930—VIII.

Chimica. — *La struttura cristallina dell'idrogeno solforato e dell'idrogeno seleniato*⁽¹⁾. Nota I di G. NATTA, presentata⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

La bassa temperatura di solidificazione e la difficoltà di cristallizzare in forme misurabili avevano impedito ai vecchi cristallografi di esaminare la massima parte dei composti binari dell'idrogeno e soprattutto i più semplici di essi. Solo per il ghiaccio, si hanno alcune vecchie incerte misure cristallografiche⁽³⁾.

L'applicazione dei metodi röntgenografici con l'adozione di spettrografi, atti allo studio della struttura cristallina alle bassissime temperature dell'aria o dell'idrogeno liquido, può ora permettere, pure per i più volatili composti dell'idrogeno, uno studio che non manca di interesse per i numerosi problemi che si riconnettono alla intima struttura reticolare e per la determinazione delle dimensioni dell'atomo neutro e dell'ione idrogeno positivo. Valendomi appunto dei metodi basati nell'impiego dei raggi X ho intrapreso ora l'esame sistematico degli idruri degli elementi del 4°, 5°, 6°, 7° gruppo del sistema periodico, usando il metodo delle polveri, che ha potuto fornire per la maggior parte dei composti presi in esame dei risultati sicuri per la loro elevata simmetria.

Ben pochi idruri di metalloidi erano stati sinora esaminati coi raggi X. Nella recente letteratura si hanno soltanto alcuni lavori sul ghiaccio, che

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

(2) Nella seduta del 2 marzo 1930.

(3) NORDENSKIÖLD, «Pogg. Ann.», 114, p. 612 (1861); KENNGOTT, «N. Jahrb. f. Min.», 2, p. 184 (1866); P. GROTH, *Chemische Kristallographie*, I., p. 66 (1906).

esigono una conferma perchè basati su di un numero limitato di misure sperimentali ⁽¹⁾, sull'ammoniaca ⁽²⁾, sull'acido cloridrico ⁽³⁾, sul diborano ⁽⁴⁾ e, per quanto riguarda gli idruri dei metalli, su quelli di litio ⁽⁵⁾, di rame e di palladio, sebbene per questi due ultimi vi siano state alcune divergenze tra i diversi sperimentatori ⁽⁶⁾.

Ho sinora potuto esaminare coi raggi X il ghiaccio, l'acqua ossigenata, l'idrogeno solforato, il seleniato, il tellurato, l'ammoniaca, l'idrogeno fosforato gassoso, l'arsenicale e l'antimoniato ed ho in corso l'esame di idruri di altri metalloidi. Tra quelli sinora presi in esame numerosi (H_2S , H_2Se , NH_3 , PH_3 , AsH_3) appaiono cristallizzare nel sistema cubico ⁽⁷⁾. Mi limito ora a comunicare i risultati ottenuti dall'esame dell'idrogeno solforato e di quello seleniato, riservandomi di riferire prossimamente sull'esame degli altri idruri.

DISPOSITIVO SPERIMENTALE.

Data la bassa temperatura di solidificazione degli idruri presi in esame ho dovuto impiegare uno spettrografo speciale. Nella letteratura se ne trovano descritti diversi tipi per l'esame col metodo delle polveri a basse temperature, che furono adottati rispettivamente da F. Simon ⁽⁸⁾, da H. Mark e E. Pohland ⁽⁹⁾, da J. de Smedt e W. H. Keesom ⁽¹⁰⁾ del Laboratorio di Leida.

Ho preferito però costruire un tipo di spettrografo, lievemente modificato rispetto ai tipi precedenti, che ritengo più pratico (vedi fig. 1), e di sufficiente precisione. Solo una piccola striscia della film avvolta all'esterno di un cilindro rigidamente fissato al robusto basamento della camera è esposta al raffreddamento per l'irradiazione del preparato o per contatto

(1) F. RINNE, «Berichte d. Sächs. Ges. d. Wiss.», Math.-nat. Kl., Leipzig, 69, p. 57 (1917); R. GROSS, «Centralbl. f. Min.», p. 201 (1919); A. ST. JOHN, «Proc. Nat. Ac. Sc.», 4, p. 193 (1918); D. M. DENNISON, «Phys. Rev.», 17, p. 20 (1921); W. H. BRAGG, «Proc. Phys. Soc. London», 34, p. 98 (1921); G. AMINOFF, «Geol. Fören. Stockholm Förh.», 43, p. 389 (1921); W. H. BARNES, «Proc. Royal Soc. London A.», 125, p. 670 (1929).

(2) H. MARK e E. POHLAND, «Zeitschr. f. Krist.», 61, p. 532 (1925); J. DE SMEDT, «Bull. Acad. Royal de Belgique, Cl. Sc.», 10, p. 655 (1925).

(3) F. SIMON e Cl. v. SIMSON, «Zeitschr. f. Phys.», 21, p. 168 (1924).

(4) H. MARK e E. POHLAND, «Zeitschr. f. Krist.», 62, p. 103 (1925).

(5) J. M. BIJVOET e A. KARSSSEN, «Proc. Amsterdam», 25, p. 27 (1922); «Rec. Trav. Chim. Pays-Bas», 42, p. 859 (1923).

(6) H. MÜLLER e A. J. BRADLEY, «Journ. Chem. Soc.», 76, p. 1669 (1926); A. QUILICO, «Rend. R. Acc. Lincei», 4, s. 6^a, p. 57 (1926); L. W. MACKEEHAN, «Phys. Rev.», 20, p. 424 (1922); 21, p. 334 (1923).

(7) G. NATTA, «Giorn. Chim. Ind. Appl.», 12, p. 37 (1930).

(8) F. SIMON, «Zeitschr. f. Phys.», 25, p. 160 (1924).

(9) H. MARK e E. POHLAND, «Zeitschr. f. Krist.», 61, p. 293 (1925).

(10) J. DE SMEDT e W. G. KEESOM, «Proc. Amsterdam», 27, p. 839 (1924); «Comm. Phys. Lab. Leiden», 178, p. 19 (1926).

coi gas freddi e secchi, eventualmente contenuti nell'interno della camera stessa, ed evita di contrarsi e di irrigidirsi. Il coperchio dello spettrografo, il dispositivo di allineamento dei raggi X ed il recipiente Dewar, al quale è fissato il preparato, sono guidati in posizioni esattamente centrate da giunti costituiti da coni smerigliati. Il preparato è fatto congelare, con un sistema analogo a quello adottato già da De Smedt e Keesom⁽¹⁾, al-

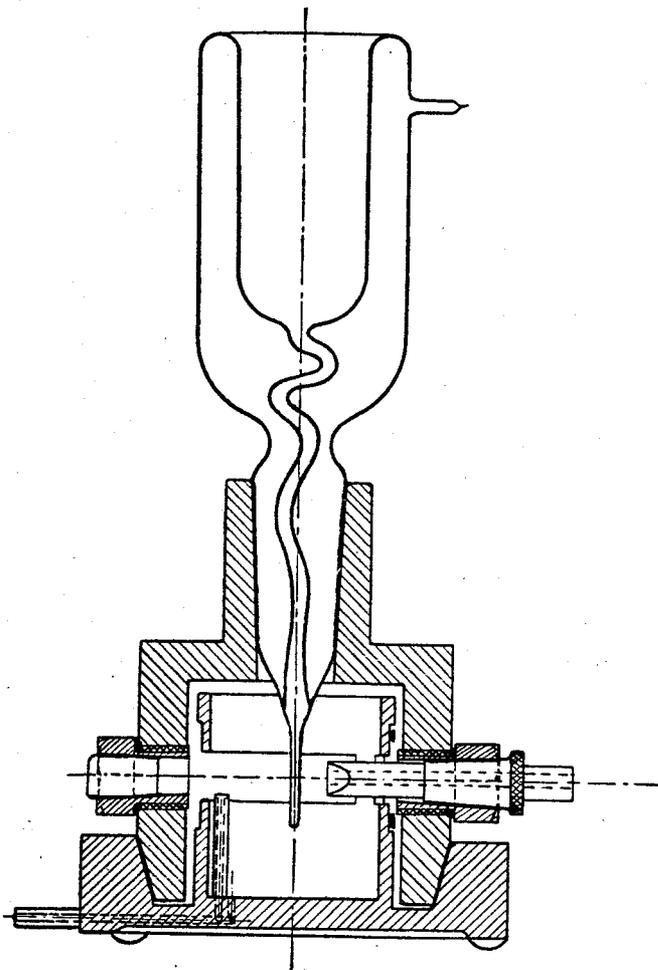


Fig. 1.

l'esterno di un capillare di vetro collegato, attraverso un tubetto spiraliforme attraversante la doppia parete di un vaso di Dewar, al recipiente interno di questo. Il raffreddamento del capillare si ottiene per mezzo di un liquido bollente a bassa temperatura che viene guidato sino all'estremità inferiore del capillare da un sottile filo di platino. L'asse di tale capillare viene posto durante la presa del fotogramma parallelamente all'asse della camera stessa. Con questo dispositivo si riesce a portare il preparato a quasi -40° usando

(1) J. DE SMEDT e W. H. KEESOM, loc. cit.

come liquido raffreddante l'ammoniaca liquida, a circa -170° con aria liquida. Si è potuto ad es. con tale camera fotografare facilmente l'etilene, pur solidificando questa soltanto a -162° .

La deposizione della sostanza in esame in sottile strato all'esterno del capillare di vetro si effettua, nel caso di sostanze liquide alla temperatura ordinaria, per rapida immersione del capillare nel liquido stesso, nel caso invece di sostanze alla temperatura ordinaria gaseose per condensazione, mantenendo il capillare raffreddato all'interno, in una speciale cameretta di vetro nella quale si fa giungere il gas da esaminarsi nella quantità necessaria per ottenere uno straterello solido dello spessore voluto. La deposizione del gas sul capillare si può anche effettuare nello stesso spettrografo che possiede sul basamento due tubetti, l'uno per l'evacuazione della camera, l'altro per l'introduzione del gas in esame.

Risultano in genere sufficienti per ottenere un buon fotogramma dai 10 ai 15 cc. di gas. Tale quantità si potrebbe ancora diminuire riducendo la lunghezza del capillare di vetro che nella camera, rappresentata in fig. 1, è di mm. 25 circa. In tal caso però si raggiunge una temperatura per il preparato un poco meno bassa.

Con questo dispositivo, se l'asse del preparato fosse portato a coincidere esattamente con quello della camera, il fascio di raggi X, che ha una larghezza di mm. 1 circa, verrebbe completamente assorbito dal preparato, avente un diametro di quasi mm. 2, e mancherebbero sul fotogramma le riflessioni corrispondenti agli angoli più piccoli. Non è possibile diminuire il diametro del preparato perchè riducendo il diametro interno del capillare si rende difficile la circolazione dell'aria liquida e quindi si compromette il raffreddamento della sostanza in esame. D'altro lato allargando il fascio dei raggi X si perde in nettezza delle linee e risulta maggiore l'annerimento diffuso del fotogramma.

Per evitare questi inconvenienti si è mantenuto l'asse del capillare parallelo all'asse della camera ma non esattamente coincidente con questo. Lo spostamento di pochi decimi di millimetro si è effettuato in direzione normale al piano di simmetria della camera e del fascio di raggi X. Si è utilizzato per la lettura la metà del fotogramma corrispondente alla parte della camera opposta alla direzione dello spostamento.

Con uno spostamento di 3-4 decimi di millimetro dell'asse del preparato nel modo suindicato si possono ottenere anche per preparati di mm. 1.5-2 di diametro fotogrammi molto più nitidi e più precisi di quanto si otterrebbe con gli stessi preparati se fossero posti in posizione esattamente centrata.

La precisione raggiungibile delle misure dei fotogrammi ottenuti con il dispositivo descritto si può ritenere corrisponda, nella valutazione della costante della cella, fatte le debite correzioni, ad un'approssimazione variante da 0.003 a 0.010 Å, a seconda dello spessore e dell'opacità del preparato.

ESAME COI RAGGI X DELL'IDROGENO SOLFORATO.

Dalla letteratura risulta che l'idrogeno solforato solidifica secondo le misure più recenti ⁽¹⁾ a circa -82.5 ma nulla si trova indicato riguardo alla sua struttura cristallina.

Col dispositivo precedentemente descritto, facendo condensare sul capillare di vetro raffreddato con aria liquida dell'idrogeno solforato secco, ho ottenuto dei fotogrammi di una rara chiarezza, usando le radiazioni emesse con anticatodo di ferro, da un tubo Philips ad elettroni del tipo ad anticatodi intercambiabili.

In figura è riprodotta la microfotometria di un fotogramma ottenuta con un microfotometro di Kipp e Zonen. Oltre alle linee corrispondenti

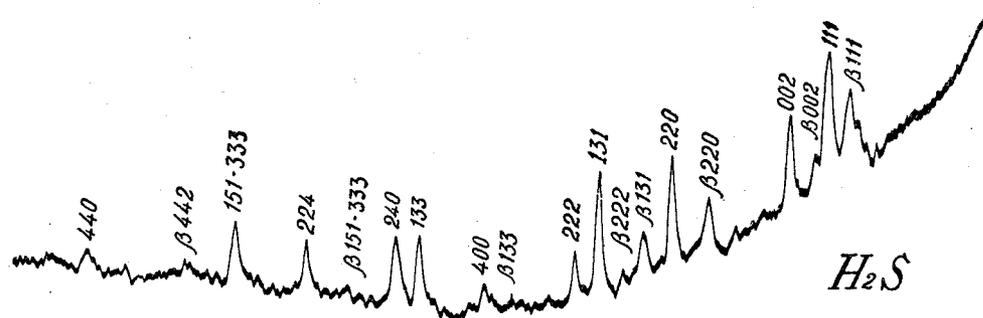


Fig. 2.

alle radiazioni K_{α} del ferro si osservano nella microfotometria molte linee corrispondenti alle radiazioni K_{β} .

Nella tabella a p. 684, sono raccolti i seni degli angoli e le intensità delle singole riflessioni, gli indici delle faccie, le distanze reticolari ed il lato della cella elementare, che si calcolano per quell'ordinamento del fotogramma nel sistema cubico che corrisponde alla cella elementare minima.

Risulta così il lato della cella elementare eguale a $5.778 \pm 0.003 \text{ \AA}$; il volume di $192.9 \times 10^{-24} \text{ cc}$. La densità dell'idrogeno solforato solido a -170° risulta, supponendo che la cella elementare contenga 4 molecole e che il peso dell'atomo di idrogeno sia $1.65 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$, eguale a 1.166. La densità dell'idrogeno solforato solido non era sinora nota. Quella allo stato liquido è stata determinata da Steele ⁽²⁾ e risulta 1.002 a -81.7° .

(1) E. BEKMANN, P. WAENTIG e N. NIESCHER, «Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie», 67, p. 17 (1910); L. S. BAGSTER, «Journ. Chem. Soc.», 99, p. 1222 (1911); G. BAUME, «Journ. Chim. Phys.», 12, p. 206 (1924).

(2) B. STEELE, D. Mc. INTOSCH e E. H. ARCHIBALD, «Zeitschr. f. Phys. Chem.», 65, p. 129 (1906).

H₂S — Fe/ant:

| sen $\frac{\theta}{2}$ | k | d | hkl | a | Intensità micro- fotometri | Intensità calcolata per struttura | |
|------------------------|---|-------|------------|-------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| | | | | | | ionica | non ionica |
| 0.2673 | β | 3.269 | 111 | 5.663 | — | — | — |
| 0.2924 | α | 3.307 | 111 | 5.729 | 270 | 23970 | 18940 |
| 0.3048 | β | 2.876 | 002 | 5.752 | — | — | — |
| 0.3365 | α | 2.873 | 002 | 5.746 | 185 | 15652 | 9408 |
| 0.4305 | β | 2.036 | 220 | 5.760 | — | — | — |
| 0.4733 | α | 2.043 | 220 | 5.778 | 230 | 21980 | 21980 |
| 0.5037 | β | 1.740 | 131 | 5.774 | — | — | — |
| 0.5262 | β | 1.666 | 222 | 5.773 | — | — | — |
| 0.5546 | α | 1.742 | 131 | 5.779 | 260 | 37350 | 29515 |
| 0.5797 | α | 1.668 | 222 | 5.778 | 108 | 11985 | 7250 |
| 0.6616 | β | 1.325 | 133 | 5.778 | — | — | — |
| 0.6691 | α | 1.445 | 400 | 5.780 | 65 | 7777 | 7777 |
| 0.7295 | α | 1.325 | 133 | 5.778 | 165 | 28540 | 22550 |
| 0.7480 | α | 1.293 | 240 | 5.781 | 152 | 27800 | 16820 |
| 0.7876 | β | 1.112 | 151 333 | 5.778 | — | — | — |
| 0.8200 | α | 1.179 | 224 | 5.777 | 120 | 25390 | 25390 |
| 0.8698 | α | 1.112 | 151 333 | 5.778 | 140 | 24770 7980 | 18900 6300 |
| 0.9010 | β | 0.963 | 442 | 5.778 | — | — | — |
| 0.9472 | α | 1.021 | 440 | 5.774 | 55 | 11012 | 11012 |

Nelle tre ultime colonne della tabella sono paragonate, per le riflessioni corrispondenti alla radiazione K_α del ferro, le intensità microfotometrate e quelle calcolate per una struttura reticolare tipo blenda per le due ipotesi di struttura ionica e non ionica. L'accordo tra intensità sperimentale e calcolata è migliore per la prima ipotesi. La discussione completa del tipo di struttura dell'idrogeno solforato e di quello seleniato sarà esposta in una prossima Nota.