RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.
Estratto dal vol. XI, serie 6ª, 1° sem., fasc. 8. — Roma, aprile 1930-VIII.

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

ESAME COI RAGGI X DELL'IDROGENO SELENIATO.

L'idrogeno seleniato solidifica a circa — 66° [3]. Nulla è indicato nella letteratura riguardo alla sua densità allo stato solido ed alla sua struttura cristallina.

Con lo stesso dispositivo, impiegato per l'esame coi raggi X col metodo delle polveri dell'acido solfidrico [4], ho esaminato ora l'idrogeno seleniato. Quest'ultimo, ottenuto allo stato gasoso per reazione del seleniuro di alluminio « Kahlbaum » con acqua, dopo essere stato preessicato su cloruro di calcio fu fatto solidificare in sottile velo sul capillare, raffreddato con aria liquida, del recipiente di Dewar collegato allo spettrografo. Alla temperatura dell'esperienza l'idrogeno seleniato è molto stabile ed anche dopo qualche ora di esposizione ai raggi X, pur essendo a contatto con l'aria, non ha subito alcuna decomposizione. Ho utilizzato per il calcolo un fotogramma ottenuto con le radiazioni di un anticatodo di rame di un tubo Philips ad elettroni. I valori ottenuti sono raccolti nella tabella allegata.

Tutte le linee del fotogramma dell'idrogeno seleniato si ordinano, analogamente a quelle dell'idrogeno solforato, per una struttura cubica, e l'ordinamento della tabella è quello che corrisponde alla cella elementare minima. Come lato della cella assumiamo, per la correzione da applicarsi per l'opacità del preparato, il valore limite medio dei valori sperimentali per angoli di riflessione tendenti a 180°.

Risulta così per l'idrogeno seleniato solido a — 170° un lato della cella elementare di 6.020 ± 0.004 Å, un volume della cella di $218.2 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità a — 170°, ammettendo che la cella contenga 4 molecole H_2Se, risulta 2.456.

Non era sinora nota la densità dell'idrogeno seleniato allo stato solido. Quella allo stato liquido sarebbe, secondo De Forcrand e Fonzés-Diacon [5], 2.12 alla temperatura di ebollizione (— 42°).

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

(2) Nella seduta del 6 aprile 1930.

(3) Secondo OSZEWSKI (« Bull. Internat. Acad. Kracovie », febbraio 1890) la temperatura di solidificazione dell'H_2Se è — 68°; secondo DE FORCRAND e FONZES-DIACON è — 64° (« Compt. rend. », *134*, p. 171; « Ann. Chim. Phys. », 7, *26*, p. 247).

(4) G. NATTA, *La struttura cristallina dell'idrogeno solforato e dell'idrogeno seleniato*. Nota I (in corso di pubblicazione), « Rend. Accad. Naz. Lincei », 1930.

(5) DE FORCRAND e FONZÉS-DIACON, loc. cit.

Idrogeno seleniato – Cu/ant:

$\text{sen}\frac{\theta}{2}$	K	*d*	hkl	*a*	Intensità osservata	Intensità calcolata per una struttura: ionica	non ionica
0.2080	β	3.338	111	5.780	d	—	—
0.2264	α	3.401	111	5.890	mf	959	855
0.2603	α	2.958	002	5.916	m	622	492
0.3312	β	2.097	202	5.935	d	—	—
0.3679	α	2.093	202	5.925	mf	879	879
0.3882	β	1.790	113	5.940	d	—	—
0.4068	β	1.708	222	5.922	dd	—	—
0.4278	α	1.800	113	5.968	ff	1493	1332
0.4475	α	1.721	222	5.962	m	479	379
0.5163	α	1.492	400	0.968	d	310	310
0.5607	α	1.374	133	5.987	f	1141	1017
0.5750	α	1.339	240	5.988	f	1114	880
0.6293	α	1.224	224	5.995	f	1017	1017
0.6670	α	1.154	333	5.996	f	319	284
			115	5 996		957	854
0.7255	α	1.061	440	6.000	d	440	417
0.7597	α	1.014	351	6.000	f	1684	1502
0.7700	α	1.000	600	6.000	m	207	164
			442	6.000		830	655
0.8100	α	0.9505	260	6.008	d	787	787
0.8392	α	0.9175	335	6.017	d	760	677
0.8490	α	0.9071	226	6.018	d	751	594
0.9137	α	0.8413	551	6.020	d	698	622
			117	6.020		698	622

DISCUSSIONE SUL TIPO DI STRUTTURA.

Nella tabella precedente ed in quella pubblicata nella Nota I [1] si osserva che tutte le linee presenti nei fotogrammi corrispondono a faccie aventi indici o tutti pari o tutti dispari. Dato il piccolissimo potere dispersivo per i raggi X degli atomi di idrogeno, si può a priori ritenere che la loro

(1) G. NATTA, loc. cit.

posizione influisca ben poco sull'intensità delle singole riflessioni dipendente prevalentemente dalla posizione degli atomi di solfo o di selenio. Per la mancanza di riflessioni corrispondenti a faccie ad indici misti si può ritenere che le posizioni degli atomi del metalloide corrispondano ad un reticolo tipo faccie centrate.

Rimane da stabilire la posizione degli atomi di idrogeno. Quattro sono i tipi di struttura sinora noti per composti cubici del tipo AB_2 aventi celle contenenti 4 molecole [1] e precisamente il tipo fluorite, quello carburo di calcio, il tipo pirite e quello molto simile a quest'ultimo dell'anidride carbonica e dell'ossido di azoto solidi.

Le posizioni degli atomi nelle celle elementari dei composti dei tipi su indicati sono definite dalle seguenti coordinate:

Tipo Fluorite (Gruppo spaziale: O_h5):

$$A = (0\ 0\ 0\ ,\ 0\ 1/2\ 1/2\ ,\ 1/2\ 0\ 1/2\ ,\ 1/2\ 1/2\ 0)$$

$$B = \pm(1/4\ 1/4\ 1/4\ ,\ 1/4\ 3/4\ 3/4\ ,\ 3/4\ 1/4\ 3/4\ ,\ 3/4\ 3/4\ 1/4)$$

Tipo Pirite (Gruppo spaziale T_h6):

$$A = (0\ 0\ 0\ ,\ 0\ 1/2\ 1/2\ ,\ 1/2\ 0\ 1/2\ ,\ 1/2\ 1/2\ 0)$$

$$B = \pm(u\ u\ u\ ,\ 1/2+u\ \ 1/2-u\ \ u\ ,\ 1/2-u\ \ u\ \ 1/2+u\ ,\ u\ \ 1/2+u\ \ 1/2-u)$$

Tipo CaC_2 (Gruppo spaziale: O_h4):

$$A = (1/4\ 1/4\ 1/4\ ,\ 1/4\ 3/4\ 3/4\ ,\ 3/4\ 1/4\ 3/4\ ,\ 3/4\ 3/4\ 1/4)$$

$$B = (u\ u\ u\ ,\ u\ \bar{u}\ \bar{u}\ ,\ \bar{u}\ u\ \bar{u}\ ,\ \bar{u}\ \bar{u}\ u)$$

$$(1/2-u\ \ 1/2-u\ \ 1/2-u\ ,\ 1/2-u\ \ 1/2+u\ \ 1/2+u\ ,\ 1/2+u\ \ 1/2-u\ \ 1/2+u\ ,\ 1/2+u\ \ 1/2+u\ \ 1/2-u).$$

Il tipo CO_2 non differisce da quello della pirite che per il valore del parametro, che risulta all'incirca eguale ad $1/2 - u_1$, chiamando con u_1 quello che si calcola dalla posizione dello zolfo nella pirite.

Il calcolo del fattore di struttura risulta nel caso dell'idrogeno seleniato ben poco utile per la determinazione del tipo di struttura, per l'elevato numero atomico del selenio rispetto all'idrogeno. Per quanto riguarda la posizione degli atomi del metalloide i quattro tipi precedentemente indicati si equivalgono, in quanto corrisponde per tutti i tre tipi su indicati ad un reticolo tipo faccie centrate. Possiamo però valerci, per individuare la struttura

(1) «Zeitschr. f. Krist.», Strukturbericht 1913-1926, p. 148.

più probabile, delle relazioni di isomorfismo e di morfotropia, che sono in diretta dipendenza con le dimensioni o con la polarizzabilità degli atomi o degli ioni costituitivi del reticolo.

Il tipo di struttura della fluorite, che possiede i numeri di coordinazione 8 e 4, si presenta prevalentemente per quei composti di formula AB_2, nei quali B ha diametro minore di A. Goldschmidt difatti osserva che prevale per rapporti tra il raggio di A e quello di B compresi tra i seguenti limiti: $0.73 < \frac{RA}{RB} < 4.45$ [1].

Si ritrova perciò la struttura fluorite nel solfuro di litio ed in quello di sodio e per il piccolo diametro atomico dell'idrogeno si può prevedere che debba presentarsi pure per l'idrogeno solforato.

Secondo il Goldschmidt le strutture tipo CO_2, CaC_2 e FeS_2 si devono ritenere strutture non ioniche ma reticoli di molecole. Pur non condividendo interamente le ipotesi di Goldschmidt, in quanto ritengo che uno stesso tipo di struttura pur presentandosi in certi casi per composti non ionici possa presentarsi in altri casi per composti ionici, ciò non di meno ritengo che i tipi su indicati corrispondano pravalentemente a quei composti del tipo AB_2 nei quali esistano dei legami (quali la valenza) tra i due atomi B. Difatti gli atomi di carbonio del carburo di calcio come quelli di solfo della pirite sono raggruppati in gruppi di 2 atomi tra loro vicinissimi, tanto che questi tipi di struttura si possono ricondurre al tipo cloruro di sodio attribuendo al radicale C_2 od a quello S_2 la posizione media dei due atomi di carbonio o di zolfo vicini.

Difficilmente perciò si potrebbe supporre che il tipo di struttura della pirite e del carburo di calcio possano presentarsi per composti AB_2, nei quali B sia un metallo monovalente. Il tipo di struttura della fluorite appare perciò come il più probabile sia per l'idrogeno solforato che per quello seleniato.

È interessante osservare la grande analogia che sussiste nelle dimensioni della cella elementare tra idrogeno solforato e solfuro di litio. Secondo Claassen [2] quest'ultimo presenta la struttura della fluorite ed una cella avente, alla temperatura ordinaria, un lato di 5.70 Å, che è soltanto lievemente inferiore a quello dell'idrogeno solforato ($a = 5.78$ Å a $-170°$). Tenendo conto della contrazione termica i volumi molecolari dell'idrogeno solforato e del solfuro di litio allo stato solido risultano praticamente identici.

L'ipotesi che i due idruri qui studiati posseggano una struttura tipo fluorite viene confermata dall'esame delle intensità delle linee dei fotogrammi.

(1) V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, «Norske Vid. Akad. Oslo», VIII (1927).

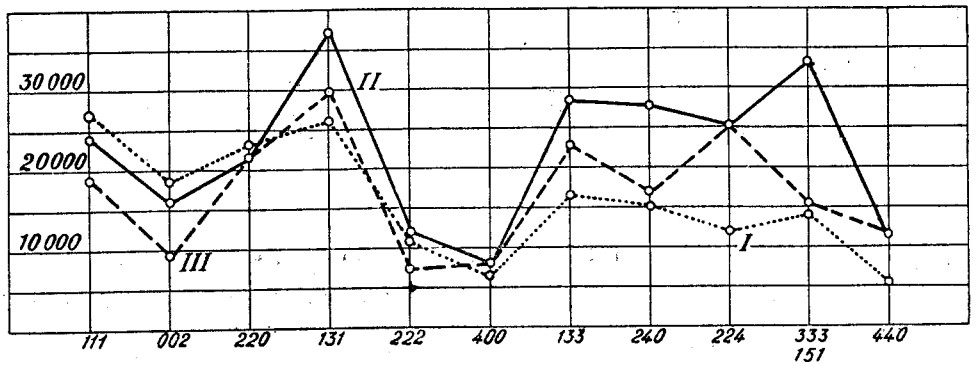
(2) A. Claassen, «Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas», *44*, p. 790 (1925).

Nelle ultime colonne delle tabelle relative all'esame dell'idrogeno solforato [1] e di quello seleniato sono paragonate le intensità microfotometrate e quelle calcolate con la solita formula:

$$J = K \frac{n S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Il fattore di struttura S è stato calcolato per un reticolo tipo fluorite e per due ipotesi: Struttura ionica e non ionica.

Nel primo caso si è supposto, nella determinazione del fattore di struttura, nullo il potere rifrattivo sui raggi X dell'ione idrogeno positivo,



..... *I Intensità microfotometrata*
——— *II* „ *calcolata per una struttura ionica*
– – – – *III* „ „ „ „ „ *non ionica*

nel secondo caso si sono supposti i poteri rifrattivi dell'idrogeno dello solfo proporzionali ai rispettivi numeri atomici.

Pur non essendovi notevoli differenze tra le intensità calcolate secondo le due ipotesi, sopratutto per l'idrogeno seleniato, ciò nondimeno vi è un migliore accordo con le intensità microfotometrate per la struttura ionica, come si osserva nettamente dalla figura nella quale sono paragonate per l'idrogeno solforato le intensità calcolate per le due ipotesi con quelle sperimentali. Ad esempio per una struttura non ionica la linea 400 dovrebbe risultare dalla stessa intensità e leggermente più intensa della 222. Tra le intensità microfotometrate delle due linee vi è invece un rapporto di 0.6. Tra quelle calcolate per una struttura ionica tale rapporto risulta appunto di 0.65. Analogamente tra la 333–151 e la 224 il rapporto tra le intensità microfotometrate è 1.16, tra quelle calcolate per la struttura ionica 1.22, per la struttura non ionica 1. Anche nel paragone delle linee vicine 002–220 tale rapporto risulta 0.71 per una struttura ionica, 0.43 per quella non ionica, mentre dalla microfotometria risulta 0.80.

(1) G. Natta, loc. cit.

Tutti i dati, come meglio si può osservare dalla figura, concordano perciò nell'attribuire all'idrogeno solforato una struttura ionica.

Per l'idrogeno seleniato le intensità calcolate secondo le due ipotesi sono poco diverse per il maggiore numero atomico del selenio. Si ha però un accordo leggermente migliore per la struttura ionica. Ad es. la linea 240 ha intensità intermedia e vicinissima a quelle delle 131 e 224, mentre per una struttura non ionica dovrebbe essere più debole. La 222 per una struttura non ionica dovrebbe possedere un'intensità pressapoco eguale a quella della 400, mentre nei fotogrammi è notevolmente più forte.

Anche le analogie nelle dimensioni reticolari dimostrano che l'idrogeno seleniato ha una struttura ionica come quello solforato. Infatti dalle celle di detti composti si calcola una differenza tra i raggi del selenio e dello zolfo di 0.12 Å, solo di poco inferiore a quella (0.17 Å) che si ha secondo Goldschmidt (1) tra gli ioni negativi selenio e zolfo bivalenti.

Riassunto.

I. — Sono stati esaminati coi raggi X, col metodo delle polveri e con uno speciale spettrografo adatto per basse temperature, l'idrogeno solforato e quello seleniato solidi.

II. — L'idrogeno solforato possiede a — 170° una cella elementare cubica, avente un lato di 5.778 ± 0.003 Å ed un volume di $192.8 \cdot 10^{-21}$ cc., contenente 4 molecole H_2S. La densità calcolata risulta 1.166.

III. — L'idrogeno seleniato possiede a — 170° una cella cubica, avente un lato di 6.020 ± 0.005 Å, un volume di $218.2 \cdot 10^{-24}$ cc., contenente dure 4 molecole. La densità calcolata risulta 2.456.

IV. — Tanto l'idrogeno solforato quanto quello seleniato posseggono analogo reticolo tipo fluorite (gruppo spaziale: O_h^5). È prevedibile che esista tra questi due composti, date le analogie nella struttura e nelle dimensioni reticolari, un perfetto isomorfismo.

5. — Dal calcolo delle intensità delle linee dei fotogrammi dell'idrogeno solforato e di quello seleniato si ha un migliore accordo con le intensità sperimentali supponendo per i due composti una struttura ionica.

(1) V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, « Norske Vid. Akad. Oslo », VII (1926).

Roma, 1930 — Dott. G. Bardi, tip. della R. Accad. Naz. dei Lincei.