

51

44

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XII, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 3-4 - Roma, agosto 1930-VIII.

La struttura cristallina dei gas inerti

Esame del Kripto

NOTA

DI

A. NASINI e G. NATTA



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1930-VIII

Chimica. — *La struttura cristallina dei gas inerti. Esame del Kripto*⁽¹⁾. Nota II di A. NASINI e G. NATTA, presentata⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Come avevamo accennato nella prima Nota⁽³⁾ abbiamo dovuto eseguire alcuni cambiamenti nel dispositivo sperimentale usato per l'esame della struttura cristallina dello Xenon onde poterci mettere nelle condizioni adatte all'esame del Kripto. Possedendo questo una tensione di vapore relativamente troppo alta (mm. 17,4 a 88°,6 K) ad una temperatura corrispondente a quella della superficie esterna del capillare di quarzo raffreddato con aria liquida, per abbassare maggiormente la temperatura del capillare siamo ricorsi all'azoto liquido, che abbiamo ottenuto in laboratorio lasciando espandere dell'azoto gassoso compresso, preraffreddato con aria liquida entro un serpentino di rame.

Conveniva poi avere una pressione di Kripto notevolmente superiore alla sua tensione di vapore a quella temperatura, ed abbiamo quindi pensato come cosa più conveniente di mantenere entro la camera di Debye un'atmosfera di Kripto. Era necessario, date le piccole quantità di questo gas di cui disponevamo, avere una camera a perfetta tenuta di vuoto e col minimo volume interno. Abbiamo perciò costruito una camera avente tutte le parti smontabili collegate con coni smerigliati a perfetta tenuta, provvedendo a chiudere il foro di entrata del fascio dei raggi X mediante una foglia di alluminio. Per ridurre al minimo il volume interno abbiamo inoltre posto entro la camera, in posizioni adatte, dei dischi di metallo o di ebanite, in modo da lasciare libero soltanto uno spazio cilindrico alto 8 mm.

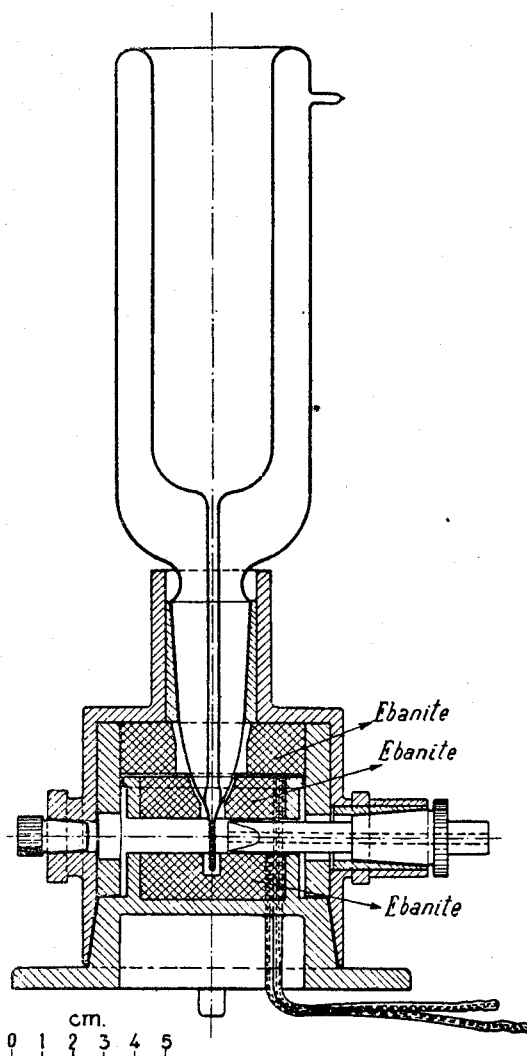
(2) Lavoro eseguito nei Laboratori di Chimica Generale e di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano.

(3) Nella seduta del 30 maggio 1930.

(4) « Rend. Accad. Lincei » Nota I.

La camera era fornita anche di due tubature metalliche che servivano per l'immissione o, volendo, per la circolazione del gas. Dalla figura annessa risultano evidenti i dettagli di costruzione della camera usata.

Per iniziare l'esperienza si faceva il vuoto entro la camera preessicata, si introduceva azoto liquido nel Dewar e, quando il capillare era sufficientemente raffreddato, si immetteva gradatamente il gas secco raccolto su



mercurio; 7 o 8 cc. erano sufficienti per ottenere un buon fotogramma. Terminato questo, si poteva agevolmente ricuperare il gas mediante una pompa a mercurio di Töpler. I fotogrammi, ottenuti a mezzo di un tubo Philips ad anticatodo di ferro elettrolitico, presentavano 14 linee, di cui 4 appartenenti alla radiazione β , tutte ordinabili per una forma cubica del tipo a facce centrate. I dati sperimentali da noi ottenuti per il Kripto sono raccolti nella tabella I^a, nella quale i simboli posti alla testa delle colonne hanno il noto significato.

TABELLA I.
Fotogramma del Kripto.
Fe/ant.

sen $\frac{\theta}{2}$	d	h k l	K	a	Intensità	
					Osservata	Calcolata
0.2658	3.297	111	β	5.710	m	—
0.2924	3.307	111	α	5.726	ff	4.61
0.3378	2.863	002	»	5.726	d	3 —
0.4330	2.024	220	β	5.723	(m)	—
0.4771	2.027	220	α	5.731	m	4.24
0.5062	1.732	113	β	5.742	md	—
0.5288	1.658	222	β	5.743	dd	—
0.5579	1.734	113	α	5.752	ff	7.23
0.5827	1.660	222	»	5.750	mf	3.46
0.6718	1.440	004	»	5.760	d	1.50
0.7312	1.322	331	»	5.764	mf	5.50
0.7489	1.291	240	»	5.772	mf	5.37
0.8200	1.179	224	»	5.775	mf	4.90
0.8702	1.111	115	»	5.773	mf	4.62
0.9469	1.021	440	»	5.780	dd	2.22

Si nota dalla tabella I che tutte le linee presenti si ordinano nel sistema cubico e corrispondono a facce aventi indici o tutti dispari o tutti pari. Questo dimostra che il Kripto possiede una struttura a facce centrate come quelle dell'Argo e dello Xenon. Il lato della cella elementare, supponendo che questa contenga 4 atomi, risulta 5,78 Å, il volume $193 \cdot 10^{-24}$ cc., la densità = 2,83. Il raggio dell'atomo di Kripto, ammettendo la tangenza degli atomi nel reticolo, risulta 2,04 Å.

Nella tabella II abbiamo riportato alcuni dati riguardanti i gas rari sinora esaminati a mezzo dei raggi X, dove T è la temperatura di fusione, a la costante reticolare, v il volume della cella, d la densità, ed R e σ sono i raggi atomici calcolati rispettivamente dalle misure röntgenografiche e da quelle di viscosità dei gas. Nell'ultima colonna vien dato il rapporto fra i raggi atomici calcolati con i due metodi. Dall'esame di questa tabella

si rivela il noto incremento dei valori nel passaggio dal Neo allo Xeno. Confrontando i valori d della densità allo stato solido con quelli d_r al punto di ebollizione (i soli noti nella letteratura ⁽¹⁾ per tutti i gas presi in esame) si vede come essi, tenuto naturalmente conto delle differenze di temperature e di stato di aggregazione, si corrispondano, avvalorando quindi le ipotesi fatte nel calcolo dei dati röntgenografici.

TABELLA II.

	T	a	v	d	d_r	R	σ	$\frac{R}{\sigma}$
Ne	— 248.8	4.52	92	1.44	1.204	1.59	1.18	1.35
A	— 189.1	5.42	159	1.65	1.404	1.92	1.436	1.34
Kr	— 169	5.78	193	2.83	2.47	2.04	1.56	1.31
Xe	— 140	6.18	236	3.64	3.063	2.18	1.70	1.29

Dal rapporto dei raggi atomici, dato nell'ultima colonna, risulta la ottima concordanza, sebbene naturalmente non assoluta, fra i dati ottenuti allo stato gassoso ed allo stato solido.

Altro confronto interessante che si può fare è quello fra i raggi atomici dei tre gas rari ed i raggi degli ioni degli elementi, vicini nel sistema periodico, che possiedono l'orbita esterna completa ad otto elettroni ⁽²⁾. Nella tabella III vengono riportati questi valori e si può notare come essi sieno in discreto accordo. Simile concordanza invece non si osserva nel caso dei raggi degli

TABELLA III.

Ne 1.59	A 1.92	Kr 2.04	Xe 2.18
F ⁻ 1.33	Cl ⁻ 1.81	Br ⁻ 1.96	J ⁻ 2.20
O ⁻ 1.32	S ⁻ 1.74	Se ⁻ 1.91	Te ⁻ 2.03

ioni degli elementi alcalini che raggiungono l'abito elettronico di gas raro mediante la perdita di un elettrone: infatti il raggio dell'ione positivo è per il sodio: 0.98 A., per il potassio: 1,53 A., per il rubidio: 1,49 A. e per il cesio: 1,65 A. I raggi degli atomi neutri degli stessi elementi alcalini sono invece maggiori di quelli corrispondenti dei gas rari, e precisamente per il

(1) GMELIN, *Handbuch der anorg. Chem.*: Die Edelgase (1926).

(2) *Geochem. Verteilungsgesetze d. Elem.*, « Norske Vidensk. Akad. », Oslo, 7, 54, 1926.

sodio: 1,86 A., per il potassio: 2,27 A., per il rubidio: 2,43 A., per il cesio: 2,66 A. (1).

Dalle misure note sui metalli alcalini risulta che tutti posseggono una struttura cubica a corpo centrato; dalle misure dei quattro gas nobili sinora studiati si rileva invece che tutti questi posseggono una struttura cubica a faccine centrate. Simili analogie si ritrovano paragonando gli elementi che appartengono ad altri sottogruppi del sistema periodico (Cu, Ag, Au cubici a faccine centrate, Be, Mg, Zn, Cd, Hg esagonali etc.) e quindi riteniamo probabile che l'elio, ed il nito posseggano, come i loro omologhi, una struttura cubica a faccine centrate.

Accenneremo ora a qualche altra relazione esistente fra i raggi atomici dei gas rari e la grandezza di alcune molecole, paragonando i dati röntgenografici con quelli basati sulla teoria cinetica dei gas (misure di viscosità).

Relazioni tra le grandezze molecolari allo stato solido ed allo stato gassoso. — Varie esperienze furono eseguite, in ispecial modo dal Rankine e dai suoi collaboratori, (2) sulla viscosità di gas che dovevano presentare, in base alle teorie elettroniche della valenza, eguaglianza o similitudini di grandezze molecolari. Senza riportare qui le varie discussioni, ormai note, sull'argomento ci limitiamo al confronto di alcuni casi che riguardano in particolar modo i gas rari.

Per paragonare le dimensioni molecolari, risultanti dalle aree d'urto delle molecole allo stato gassoso ottenute da misure di viscosità, con quelle deducibili dalle misure röntgenografiche, abbiamo raccolto nella tabella IV, per alcuni gas, i valori che risultano, supponendo le molecole sferiche in entrambi i casi (ipotesi puramente convenzionale) ed ammettendo nei reticoli la tangenza delle sfere tra di loro.

Per i gas rari questa ipotesi è meno lontana dal vero, ed il raggio molecolare naturalmente coincide con quello atomico.

Per le molecole più complesse questa ipotesi è meno giustificata, ma può fornire dei dati relativi confrontabili tra di loro, soprattutto per i composti non ionici, per i quali in genere la molecola nei reticoli mantiene la sua unità. Siccome paragoniamo soltanto dei gas che allo stato solido presentano delle strutture a faccine centrate, i valori sono paragonabili ed assumiamo come raggio delle molecole la semi-distanza fra i centri degli atomi coordinanti. Essendo cubici tutti i gas considerati, tale raggio risulterebbe $\frac{a}{4}\sqrt{2}$. Anche per l'ossido di carbonio e per l'azoto abbiamo considerato lo stesso valore.

(1) F. SIMON e E. VOHSEN, « Naturwiss. », 15, 398, 1927.

(2) A. O. RANKINE, C. J. SMITH ed altri. Una serie di lavori apparsi nei « Proc. Royal Soc. A. » (London) e nel « Phil. Mag. » dal 1919 al 1924; e poi vedi LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, Ergänzungsband, 1927.

TABELLA IV⁽¹⁾.

	σ	R	$\frac{R}{\sigma}$
Ne	1.18	1.59	1.35
A	1.43	1.92	1.34
NH ₃	1.42	1.82	1.28
Kr	1.56	2.04	1.31
CO	1.56	1.99	1.28
N ₂	1.56	2.00	1.28
CH ₄	1.57	2.24	1.42
H ₂ S	1.57	2.04	1.30
HBr	1.56	2.04	1.31
Xe	1.69	2.18	1.29
PH ₃	1.70	2.19	1.29
HJ	1.71	2.18	1.28

Dalla tabella si osserva che in genere per molecole semplici vi è una rispondenza soddisfacente tra i valori confrontati. Il rapporto $\frac{R}{\sigma}$ sta entro limiti molto ristretti (1,28–1,35). Fa solo eccezione il metano, la cui struttura cristallina non è ancora nettamente definita⁽²⁾.

(1) I valori di R sono stati tratti dalle seguenti pubblicazioni: per l'ammoniaca (H. MARK e E. POHLAND, «Zeitschr. f. Krist.» 61, 532, 1925), per l'azoto (L. VEGARD, «Zeitschr. f. Phys.», 58, 497, 1929, e J. DE SMEDT e W. H. KEESOM, «Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam», 32, 745, 1929), per l'ossido di carbonio (L. VEGARD, «Zeitschr. f. Phys.», 61, 185, 1930), per l'idrogeno solforato (G. NATTA, «Rend. Accad. Lincei», VI, II, 679, 1930), per il metano (v. nota pag. seguente), per la fosfina, l'acido bromidrico e l'acido iodidrico da lavori in corso di pubblicazione di G. NATTA, per il Kripto e lo Xeno dai nostri lavori, per l'Argo (SIMON e SIMSON, «Zeit. f. Phys.», 25, 160, 1924), per il Neo (W. H. KEESOM e H. H. MOOY, «Comm.», Leiden, 203 e, 1930). I valori di σ sono stati tratti dalle tabelle del LANDOLT BÖRNSTEIN, eccettuati quelli del Kripto e dello Xeno (A. G. NASINI e C. ROSSI, «Gazzetta», 58, 433, 1928).

(2) J. C. Mc. LENNAN e W. G. PLUMMER, «Phil. Mag.», VII, 361, 1929.

Passando ai confronti singoli si può notare l'ottima concordanza tra i valori del Kripto, ossido di carbonio ed azoto. Facciamo anche osservare che altre due molecole « isosteriche », CO_2 e N_2O , presentano, secondo i due metodi d'indagine, grandezze molecolari tra loro praticamente uguali. ($R=1,99$ per il CO_2 , $2,02$ per N_2O , $\sigma=1,62$ per entrambi). Buona concordanza pure si nota fra lo Xenon, la fosfina e l'acido iodidrico.

È stata notata una differenza costante tra le aree di urto rispettivamente dell'ammoniaca e del neon, della fosfina e dell'argon, dell'arsina e del kripto.

Nel confronto dei dati röntgenografici si nota solamente una variazione nello stesso senso. Concludendo si osserva che la costanza del rapporto $\frac{R}{\sigma}$ è soprattutto soddisfacente nel confronto di molecole aventi lo stesso numero di atomi.

Riassunto:

1° È stato esaminato coi raggi X, col metodo delle polveri, e con una speciale camera, il Kripto solido.

2° Il Kripto presenta una struttura cubica a facce centrate. La cella, contenente quattro atomi, possiede un lato di $5,78 \text{ \AA}$, un volume di 193×10^{-24} cc. La densità risulta $2,83$.

3° Sono state discusse varie relazioni esistenti tra le grandezze atomiche dei gas rari e quelle di ioni e di molecole a loro simili.

Aggiunta durante la correzione delle bozze.

Contemporaneamente ad una nostra lettera all'Editore del giornale inglese « Nature », in data 31 maggio, sulla struttura del Kripto, è apparsa sullo stesso giornale, recante la stessa data, una lettera dei sigg. Keesom e Mooy sul medesimo argomento.

I risultati di questi autori concordano con i nostri riguardo al tipo della struttura assegnata al Kr, differiscono però notevolmente nelle dimensioni assegnate alla cella elementare (circa 2 decimi di Ångström in meno). Si deve notare che Keesom e Mooy hanno operato alla temperatura dell'idrogeno liquido (ca. 50 gradi al disotto di quella da noi adottata) quindi la differenza è nel senso che deve aspettarsi; il suo valore numerico sembra però più alto di quello che potrebbe prevedersi per un intervallo di temperatura come quello indicato; notiamo però che i coefficienti di dilatazione termica a così basse temperature non sono ancora conosciuti.

Noi ci siamo nuovamente assicurati, per mezzo dell'analisi spettroscopica, della purezza del gas adoperato che era stato fornito, ad uno di noi, in tubo di vetro, saldato alla fiamma, dal prof. A. Lepape con garanzia del 99.99% di purezza, e abbiamo accuratamente ricontrollato il dispositivo della camera röntgenografica: siamo quindi certi dell'esattezza dei nostri risultati.