46

Estratto dal Giornale di Chimica Industriale ed Applicata Anno XII, Settembre 1930, pag. 457

G. NATTA e L. PASSERINI (Milano): Gli spinelli

Riassunto di una comunicazione presentata alla XIX Riunione della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, Bolzano-Trento 7-15 seltembre 1930-VIII.

In seguito a lavori degli AA. e di altri su numerosi composti del tipo AB_2X_4 , si è potuto accertare che un grandissimo numero di composti di questo tipo cristallizza nel sistema cubico e possiede il caratteristico reticolo degli spinelli. Si può genericamente affermare che tutti i composti di tale formula tra ossidi di metalli trivalenti aventi un raggio ionico compreso tra 0,50 e 0,80 Å (Al, Cr, Fe, Co) ed ossidi di metalli bivalenti a raggio ionico compreso tra 0,70 e 0,90 Å (Ni, Mg, Zn, Co, Fe) siano degli spinelli. Per raggi di poco maggiori si ha la struttura tetragonale del Mn₃O₄ e degli indiati di cadmio e di calcio. Per raggi minori degli ioni metallici si hanno per lo più basse simmetrie. La struttura degli spinelli non si limita soltanto, come ritenevano i vecchi cristallografi a composti di ossidi di metalli bivalenti e trivalenti. Oltre a composti del tipo Me, O.MeO, quale il molibdato di argento, studiato da Wyc-KOFF, gli AA. hanno ritrovato la struttura degli spinelli in alcuni ortostannati di metalli bivalenti, Goldschmidt nel titanato di magnesio e gli AA. in alcuni altri ortotitanati. Perchè si abbia la struttura degli spinelli occorre anche in questi casi che i metalli A e B soddisfino alle limitazioni su accennate per quanto riguarda i loro raggi ionici.

Oltre ai composti tra ossidi si ritrova la struttura degli spinelli in alcuni complessi quali il cadmiocianuro, lo zincocianuro ed il mercuricianuro potassico. Essendo in questi composti il raggio dell'ione elettronegativo (Raggio del CN' = 1,92 Å) maggiore che quello dello ione ossigeno (1,32 Å) si ha la struttura degli spinelli anche per dei cationi aventi un raggio superiore ad 1 Å, quali il potassio ed il mercurio bivalente.

Noi abbiamo ultimamente esaminato diversi solfosali rispondenti alla formula AB_2S_4 ed abbiamo ritrovato la strut

tura degli spinelli oltre che nella linneite $(Ni, Co)_3S_4$, g studiata da G. Menzer e da Jong e Willems, anche in alt composti, quale il solfocromito di calcio, $CaCr_2S_4$, che po siede una cella di circa 9,30 Å di lato. Possiamo perciò r tenere molto probabile che anche certi minerali quali Daubréelite, $FeCr_2S_4$, la Barracanite, $CuFe_2S_4$, noti con cubici, e numerosi altri solfosali posseggano il reticolo cr stallino degli spinelli.

