

56

NATTA G. E. CASAZZA E.

---

La struttura dell'idrogeno fosforato ( $\text{PH}_3$ )  
e dell'idrogeno arsenicale ( $\text{AsH}_3$ )

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA VOL. 60. FASC. XI.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1930 - IX.

---

**NATTA G. e CASAZZA E. — La struttura dell'idrogeno fosforato ( $\text{PH}_3$ )  
e dell'idrogeno arsenicale ( $\text{AsH}_3$ ).**

Già uno di noi in una comunicazione preliminare <sup>(1)</sup>, riferendo sulla struttura del ghiaccio e di alcuni altri idruri di elementi del 5° o 6° gruppo del sistema periodico, ha fatto osservare le analogie che sussistono nella forma e nelle dimensioni delle celle elementari dell'ammoniaca, dell'idrogeno fosforato e di quello arsenicale. Si era però limitato ad un confronto delle costanti reticolari e non aveva stabilito se tra questi composti esista veramente un isomorfismo perfetto.

Avendo ora ottenuto coi raggi X dei fotogrammi di maggiore chiarezza, siamo in grado di rispondere a questo quesito potendo più esattamente calcolare le costanti e discutere la intima struttura reticolare.

Dei composti binari dell'idrogeno con gli elementi del 5° gruppo del sistema periodico solo l'ammoniaca era stata studiata coi raggi X col

<sup>(1)</sup> G. NATTA, *Giorn. Chim. Ind. e Applicata*, 12, 37 (1930).

metodo delle polveri prima di ora. Mark e Pohland <sup>(2)</sup> ed J. de Smedt <sup>(3)</sup> trovarono che l'ammoniaca solida possiede una struttura cubica con una cella elementare contenente 4 molecole, alla quale attribuirono rispettivamente un lato di 5,19 e di 5,12 Å. Non appare però ancor ben stabilita la disposizione degli atomi nel reticolo. Mark propende, in base, però all'esame di un numero piuttosto limitato di linee, per il gruppo T', ma i parametri che definiscono la posizione degli atomi di idrogeno sono ancora incerti.

Noi abbiamo riesaminato l'ammoniaca ottenendo fotogrammi di una rara nitidezza, sull'esame dei quali riferiremo prossimamente se potremo giungere ad una determinazione della struttura più sicura di quella data dai precedenti esaminatori. Come costante reticolare troviamo a  $-170^\circ$  un valore di circa 5,08 Å, alquanto inferiore a quelli determinati dai suddetti sperimentatori, dovuto probabilmente alla contrazione termica per la più bassa temperatura alla quale abbiamo operato.

Riferiamo in questa Nota soltanto i risultati ottenuti per l'idrogeno fosforato e per quello arsenicale. Per l'antimoniato e per il bismutato non abbiamo potuto ottenere sinora fotogrammi sufficientemente chiari. Da qualche debole linea presente questi due ultimi idruri sembrerebbero tra loro isomorfi, ma di struttura diversa dei loro omologhi più leggeri. Non possiamo però al momento dire nulla di sicuro su quest'ultimo punto.

#### Esame coi raggi X dell'idrogeno fosforato.

Abbiamo preparato l'idrogeno fosforato per reazione del fosfuro di calcio con acqua. Dall'apparecchio di sviluppo è stata prima spostata l'aria con idrogeno. Il gas svolgentesi, trascinato da una leggera corrente di idrogeno, è stato essiccato su cloruro di calcio e liberato per raffreddamento della massima parte degli idruri più pesanti. La fosfina si è separata dall'idrogeno per solidificazione con aria liquida. Avendo il  $\text{PH}_3$  una temperatura di ebollizione di  $-87^\circ,4$  e di solidificazione di  $-132^\circ,5$ , si è potuto usare, per l'esame coi raggi X, lo stesso dispositivo sperimentale impiegato da uno di noi nell'esame dell'idrogeno solforato e di quello seleniato <sup>(4)</sup>. Su di un capillare di vetro di circa 1 mm. di diametro raffreddato con aria liquida si è fatto condensare uno straterello di idrogeno fosforato dello spessore di circa 0,2 mm. Tale capillare collegato con un

<sup>(2)</sup> H. MARK e E. POHLAND, *Z. Krist.*, 61, 532 (1925).

<sup>(3)</sup> J. DE SMEDT, *Ac. Royal de Belgique. Bull. Class. Sc.*, 11, s. 5<sup>e</sup>, 655 (1925).

<sup>(4)</sup> G. NATTA, *Rend. Accad. Lincei, serie 6<sup>a</sup>*, vol. 11<sup>o</sup>, 679 (1930).

recipiente di Dewar, contenente aria liquida, è stato posto assialmente nella speciale camera per l'esame col metodo delle polveri.

Si è notato che alla temperatura di circa 100° assoluti, quale riteniamo avesse il preparato durante l'esperienza, l'idrogeno fosforato è perfettamente stabile e non si ossida all'aria, nemmeno se sono presenti tracce di altri fosfuri di idrogeno.

I fotogrammi sono stati ottenuti usando come sorgente di raggi X un tubo Philips ad elettroni ed impiegando un anticatodo di ferro elettrolitico.

Tutte le linee dei fotogrammi si ordinano nel sistema cubico, per una struttura tipo faccie centrate.

Nella seguente tabella sono riportati i valori ottenuti nel calcolo dei fotogrammi. I simboli e la disposizione della tabella sono quelli usati in precedenti note.

TABELLA I. Idrogeno fosforato-Fe/ant.

$\text{sen}\theta/2$	d	h k l	K	a	Intensità		
					Oss.	Calcolate	
0,242	3,622	1 1 1	$\beta$	6,264	d	—	—
0,267	3,605	1 1 1	$\alpha$	6,270	ff	962	962
0,309	3,129	2 0 0	$\alpha$	6,258	mf	470	540
0,394	2,223	2 2 0	$\beta$	6,281	d	—	—
0,436	2,214	2 2 0	$\alpha$	6,265	f	471	540
0,465	1,885	1 3 1	$\beta$	6,250	d	—	—
0,510	1,891	1 3 1	$\alpha$	6,277	ff	787	787
0,532	1,816	2 2 2	$\gg$	6,285	m	346	240
0,614	1,575	4 0 0	$\gg$	6,300	d	194	135
0,669	1,446	1 3 3	$\gg$	6,301	mf	455	455
0,686	1,409	2 4 0	$\gg$	6,301	mf	377	435
0,753	1,284	2 2 4	$\gg$	6,290	m	314	360
0,798	1,211	1 5 1	$\gg$	6,292	mf	320	320
		3 3 3	$\gg$			107	107
0,866	1,116	4 0 4	$\gg$	6,312	md	194	135
0,906	1,065	1 3 5	$\gg$	6,300	mf	494	494
0,920	1,051	0 0 6	$\gg$	6,306	d	52	60
		4 4 2	$\gg$			109	240

Il lato della cella elementare risulta  $a = 6,31 \pm 0,01$  Å. Abbiamo assunto, non essendosi introdotta nella tabella la correzione per il diametro e lo spessore del preparato, come valore corretto di  $a$ , quello che dai valori calcolati per le diverse faccie appare come limite massimo per angoli di riflessione tendenti a  $180^\circ$ .

Si calcola per la cella elementare un volume di  $251 \cdot 10^{-24}$  cc. La densità, supponendo che la cella elementare contenga 4 molecole e ammettendo che il peso dell'atomo di idrogeno sia  $1,65 \cdot 10^{-24}$  gr., risulta 0,896 a  $-170^\circ$ . Non ci consta che sia stata sinora determinata sperimentalmente la densità dell'idrogeno fosforato allo stato solido. Il valore da noi calcolato è attendibile perchè allo stato liquido la fosfina possiede al punto di ebollizione ( $-86,2^\circ$ ) una densità di 0,744 <sup>(5)</sup>. Resta quindi dimostrato che la cella elementare dell'idrogeno fosforato contiene 4 molecole  $\text{PH}_3$ .

#### Esame coi raggi X dell'idrogeno arsenicale.

Abbiamo preparato l'idrogeno arsenicale per l'esame coi raggi X, facendo reagire dello zinco purissimo (esente di antimonio) con una soluzione cloridrica di anidride arseniosa. L'idrogeno svolgentesi, contenente l'arsina, è stato essiccato su cloruro di calcio fuso e convogliato in una cameretta di vetro nella quale era introdotto il capillare raffreddato con aria liquida. Ottenuta su di esso la deposizione di uno strato di  $\text{AsH}_3$  solido di spessore sufficiente, si è portato il capillare stesso nella camera per l'esame coi raggi X.

Si è usato a questo scopo il medesimo dispositivo impiegato per l'esame dell'idrogeno fosforato. Si sono fatti diversi fotogrammi con anticatodi di rame e di ferro. Il migliore fotogramma, ottenuto con anticatodo di ferro, presenta tuttavia le linee corrispondenti ai maggiori angoli di riflessione poco percettibili per il forte annerimento diffuso della film. Dopo due ore di esposizione ai raggi X il preparato di idrogeno arsenicale non sembrava alterato mantenendo il suo aspetto candido. Tolta l'aria liquida dall'interno del capillare l'arsina è evaporata lasciando soltanto un velo grigio quasi impercettibile di arsenico.

Nella tabella II sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma. Il lato della cella elementare risulta  $6,40 \pm 0,02$  Å. Il volume  $262 \pm 2,10^{-24}$  cc. La densità, supponendo che la cella contenga quattro molecole, sarebbe 1,96 a  $-170^\circ$ .

<sup>(5)</sup> D. Mc. INTOSCH e B. D. STEELE, Proc. Roy., 73, 450 (1904).

TABELLA II.

## Idrogeno arsenicale-Fe/ant.

sen $\theta/2$	d	h k l	K	a	Intensità		
					Oss.	Calcolate	
0,264	3,688	1 1 1	$\alpha$	6,382	ff	465	465
0,305	3,163	0 0 2	$\alpha$	6,326	f	246	261
0,432	2,239	2 0 2	$\alpha$	6,330	f	246	261
0,458	1,914	1 1 3	$\beta$	6,342	d	—	—
0,480	1,827	2 2 2	$\beta$	6,328	d	—	—
0,502	1,917	1 1 3	$\alpha$	6,362	f	380	380
0,526	1,836	2 2 2	»	6,363	m	138	116
0,608	1,589	4 0 0	»	6,357	d	78	65
0,662	1,461	3 3 1	»	6,361	f	220	220
0,679	1,424	2 4 0	»	6,368	m	197	209
0,742	1,301	2 2 4	»	6,382	m	164	174
0,788	1,227	1 5 1	»	6,381	m	154	154
		3 3 3	»			52	52
0,893	1,083	3 5 1	»	6,401	d	239	239

Non è nota la densità dell'idrogeno arsenicale, ma il valore calcolato appare attendibile. Inoltre le analogie, nella posizione, nell'intensità delle linee dei fotogrammi dell'idrogeno fosforato e di quello arsenicale, e nelle dimensioni delle celle elementari, dimostrano che esiste uno stretto isomorfismo tra questi due composti e confermano quindi l'ipotesi che la cella elementare dell'idrogeno arsenicale contenga 4 molecole  $\text{AsH}_3$ .

D'altro lato la mancanza nei fotogrammi di linee ad indici misti fa prevedere una distribuzione degli atomi di arsenico nel reticolo che corrisponda ad una disposizione a faccine centrate. Questo arreca un'ulteriore conferma all'ipotesi che la cella elementare contenga 4 molecole.

## DISCUSSIONE DEL TIPO DI STRUTTURA.

Le analogie nelle dimensioni delle celle elementari, contenenti lo stesso numero di molecole, lascierebbero supporre l'isomorfismo dell'arsina e

della fosfina tra di loro e con l'ammoniaca, ma un esame attento dei fotogrammi fa prevedere notevoli diversità tra la struttura degli idruri di fosforo e di arsenico e quella dell'ammoniaca, i cui spettri di diffrazione röntgenografici, a differenza di quelli degli altri due idruri, presentano numerose linee ad indici misti che non si possono attribuire ad interferenze prodotte dai soli atomi di idrogeno.

Proponendoci di riesaminare in seguito la struttura dell'ammoniaca ci limitiamo in questa nota a discutere quelle della fosfina e dell'arsina, che trattiamo qui insieme, risultando questi due ultimi idruri, secondo i nostri dati sperimentali, perfettamente isomorfi, come lo dimostra la grande vicinanza nei valori delle costanti reticolari e la grande analogia nelle intensità delle riflessioni corrispondenti. Infatti, come verrà ora esposto, l'idrogeno fosforato e quello arsenicale sembrano presentare uno stesso tipo di struttura, che differisce notevolmente da quello proposto per l'ammoniaca da Mark e Pohland (\*).

Tra i numerosi tipi di struttura, che si possono prevedere dai dati röntgenografici sinora esposti per un composto cubico del tipo  $AX_3$ , una prima importante limitazione si ottiene ammettendo, come è molto probabile, che tutti gli atomi del metalloide occupino nel reticolo posizioni tra loro equivalenti ed analogamente siano equivalenti tra loro tutti gli atomi di idrogeno. Un'altra limitazione si ha ammettendo che la cella elementare non abbia un lato multiplo di quello che risulta dai fotogrammi ottenuti col metodo delle polveri. Anche questa ultima ipotesi è molto probabile sebbene una dimostrazione rigorosa non si possa avere che dall'esame di fotogrammi di Laue o del cristallo rotante. Dobbiamo così prendere in considerazione soltanto i gruppi spaziali:

$$T_1, T_4, Th^2, O^2, O^6, O', Oh^4, Td^1.$$

La presenza nei fotogrammi soltanto di linee aventi indici tutti pari o tutti dispari esclude i gruppi spaziali  $T_1, T_4, O^6, O'$ , e  $Td^1$  perchè, anche ammettendo che sulla intensità delle singole riflessioni gli atomi di idrogeno non abbiano alcuna influenza, i gruppi spaziali ora indicati permettono la comparsa di linee aventi indici misti. Rimangono ancora in discussione i gruppi spaziali  $Th^2, O^2, Oh^4$ . La posizione degli atomi del metalloide è identica per essi e corrisponde ad un reticolo tipo faccine centrate.

Secondo il gruppo  $Th^2$  gli atomi del metalloide possederebbero la simmetria  $C_{3i}$ , gli atomi di idrogeno la simmetria  $C_2$  ed un solo grado di libertà. Sarebbero definiti dalle coordinate:

(\*) H. MARK e E. POHLAND, loc. cit.

$$\text{I. } 0 u^{1/2}, \quad 1/2 0 u, \quad u^{1/2} 0, \quad 1/2^{1/2} + u 0, \quad 0^{1/2} 1/2 + u, \quad 1/2 + u 0^{1/2}, \\ 0 u^{1/2}, \quad 1/2 0 u, \quad u^{1/2} 0, \quad 1/2^{1/2} - u 0, \quad 0^{1/2} 1/2 - u, \quad 1/2 - u 0^{1/2}.$$

Secondo il gruppo spaziale  $O^2$  gli atomi del metalloide possiederebbero la simmetria  $D_3$ , quelli di idrogeno la simmetria  $C_2$  ed un solo grado di libertà, avrebbero le stesse coordinate indicate per il gruppo  $Th^2$ , oppure le seguenti:

$$\text{II. } \begin{array}{l} u^{1/2} - u^{1/4}, \quad u \quad u + 1/2^{3/4}, \quad 1/4 \quad u^{1/2} - u \\ 3/4 \quad u^{1/2} + u, \quad 1/2 - u^{1/4} \quad u, \quad 1/2 + u^{3/4} \quad u \\ u^{1/2} + u^{1/4}, \quad u^{1/2} - u^{3/4}, \quad 1/4 \quad u^{1/2} + u \\ 3/4 \quad u^{1/2} - u, \quad 1/2 + u^{1/4} \quad u, \quad 1/2 - u^{3/4} \quad u \end{array}$$

Secondo il gruppo spaziale  $Oh^4$  gli atomi del metalloide avrebbero la simmetria  $D_{3d}$  gli atomi di idrogeno non avrebbero nessun grado di libertà e sarebbero definiti dalle coordinate:

$$\text{III. } \begin{array}{l} 1/2 0^{1/4}, \quad 1/4^{1/2} 0, \quad 0^{1/4} 1/2, \quad 1/2 0^{3/4}, \quad 3/4^{1/2} 0, \quad 0^{3/4} 1/2 \\ 0^{1/2} 3/4, \quad 3/4 0^{1/2}, \quad 1/2^{3/4} 0, \quad 0^{1/2} 1/4, \quad 1/4 0^{1/2}, \quad 1/2^{1/4} 0 \end{array}$$

L'esame delle intensità delle singole riflessioni non può servire a scegliere nel nostro caso tra questi tre ultimi gruppi spaziali ed a determinare la posizione degli atomi di idrogeno, perchè questi per la loro leggerezza contribuiscono in modo insignificante al fattore di struttura.

Basti osservare le due ultime colonne della tabella I nella quale sono riportate le intensità calcolate per due diverse ipotesi di struttura. Nell'ultima supponendo che le molecole  $PH_3$  siano concentrate nei punti del reticolo che corrispondono ad un aggruppamento faccine centrate:

$$1/4^{1/4} 1/4^{1/4}, \quad 1/4^{3/4} 3/4, \quad 3/4^{3/4} 1/4, \quad 3/4^{1/4} 3/4.$$

Nell'altra ammettendo che i soli atomi di fosforo posseggano tale disposizione e che gli atomi di idrogeno abbiano quella indicata in (III), che corrisponde al gruppo spaziale  $Oh^4$ .

Il confronto delle intensità calcolate per le due ipotesi secondo la formula semplificata:

$$I = K \frac{n S^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

con quelle stimate non permette di distinguere tra le due ipotesi. Non potendosi però ritenere che la fosfina e l'arsina siano due composti ionici la prima ipotesi resta scartata.

Solo conoscendo i diametri degli atomi di fosforo, di arsenico e di idrogeno neutri, potremmo determinare quali sarebbero le posizioni degli atomi di idrogeno più attendibili secondo le diverse strutture e le distanze tra i diversi atomi nel reticolo e da queste, confrontate con le costanti reticolari note per i due idruri, risalire alla struttura più probabile.

Gli atomi neutri di fosforo e arsenico, calcolati dagli arseniuri e dai fosfuri (7) presentano rispettivamente raggi di 1,10 e di 1,16 Å; non è però ancora noto con certezza il diametro che presenta nei reticoli l'atomo di idrogeno.

Secondo la struttura (III) risulterebbe per l'atomo di idrogeno neutro un raggio di 1,12 Å dalle costanti dell'idrogeno fosforato e di 1,10 Å da quelle dell'idrogeno arsenicale. Questo dato è abbastanza attendibile.

D'altro lato la distanza tra due atomi di idrogeno vicini risulterebbe di 3,15 Å. Volendo invece supporre, oltre che la tangenza tra metalloide ed idrogeno anche quella degli atomi di idrogeno tra di loro, supposti sferici, bisognerebbe considerare i gruppi spaziali  $Th^2$  o  $O^2$  e la disposizione degli atomi di idrogeno indicata in (I).

Si otterrebbe ciò per  $u = 0,184$  e il raggio dell'atomo di idrogeno risulterebbe 1,16 Å.

La disposizione degli atomi di idrogeno in (II) porta ad un raggio dell'atomo di idrogeno inferiore ad 1,10 Å e ad una peggiore utilizzazione dello spazio reticolare. E perciò meno probabile.

#### RIASSUNTO.

1) Sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri l'idrogeno fosforato e quello arsenicale solidi.

2) L'idrogeno fosforato cristallizza nel sistema cubico. La cella elementare, contenente quattro molecole  $PH_3$ , possiede a  $-170^\circ$  un lato di  $6,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , un volume di  $251 \cdot 10^{-24}$  cc. La densità risulta 0,896.

3) L'idrogeno arsenicale risulta isomorfo con quello fosforato. Possiede una cella elementare contenente pure 4 molecole, avente a  $-170^\circ$  un lato  $6,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , un volume di  $262 \cdot 10^{-24}$  cc. La densità risulta 1,96.

(7) G. NATTA e L. PASSERINI, questa Gazzetta, 58, 541 (1928).

4) La posizione degli atomi del fosforo e dell'arsenico, nei corrispondenti idruri, corrisponde ad una struttura a faccie centrate. Non è possibile dai dati röntgenografici determinare la posizione degli atomi di idrogeno nel reticolo.

Da considerazioni basate sulla grandezza degli atomi costituenti, appare probabile che l'arsina e la fosfina appartengano ad uno dei due gruppi spaziali  $T_h^2$  e  $O_h^4$ .

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. — Giugno 1930-VIII.

---