

GA
MEMORIE DELLA REALE ACCADEMIA D'ITALIA

CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI

VOLUME II.

CHIMICA: N. 3.

G. NATTA

Dimensioni degli atomi e degli ioni monovalenti nei reticoli dei cristalli

ROMA

TIPOGRAFIA DEL SENATO

DEL DOTT. G. BARDI

1931-IX

DIMENSIONI DEGLI ATOMI E DEGLI IONI MONOVALENTI NEI RETICOLI DEI CRISTALLI

Memoria di G. NATTA (*)

RIASSUNTO. — Allo scopo di determinare i raggi degli ioni alogeni nei reticoli cristallini vengono esaminate coi raggi X le strutture reticolari degli acidi alogenidrici solidi.

Dalle costanti degli acidi cloridrico e bromidrico, che sono dimorfi e presentano strutture cubiche f. c. a temperature superiori a 100° K, e da quelle dell'acido iodidrico, che presenta invece una struttura tetragonale, vengono calcolati i raggi degli ioni Cl^- , Br^- , I^- , che risultano rispettivamente eguali a quelli dei gas inerti A, Kr, X, aventi la stessa struttura elettronica.

I raggi così determinati per gli ioni alogenidrici vengono assunti come base per la determinazione dei raggi dagli altri ioni monovalenti.

PRECEDENTI RICERCHE SUI RAGGI DEGLI ATOMI E DEGLI IONI NEI CRISTALLI.

Già in seguito alle prime determinazioni delle costanti reticolari dei cristalli, eseguite coi metodi röntgenografici, era stato osservato che le distanze esistenti tra i nuclei di atomi di diversa natura e tra loro vicini variano di quantità approssimativamente costanti, quando in una serie di composti isomorfi dello stesso metallo si immagini sostituito quest'ultimo con un altro metallo. Inoltre si era osservato che nei reticoli di composti di natura non ionica, quali i composti intermetallici, gli atomi sono disposti in modo che la distanza tra i nuclei di due atomi diversi e vicini è, con grande approssimazione, eguale alla somma dei raggi degli atomi stessi, assumendo come raggi di questi le semidistanze tra due atomi vicini nei reticoli degli elementi puri.

(*) Presentata nell'Adunanza del 29 maggio 1931-IX dall'Accademico Nicola Parravano.

Da questi primi risultati si venne alla supposizione che gli atomi e gli ioni presentino nei reticoli dei cristalli delle dimensioni definite, che si mantengono inalterate nei vari loro composti. Ammettendo allora la sfericità degli atomi si venne alla costruzione di modelli di cristalli, nei quali si era supposto che gli atomi abbiano la forma di sfere solide, generalmente tra loro tangenti, disposte nei reticoli secondo le loro caratteristiche di simmetria.

Come raggio dell'atomo e dell'ione si era definito il raggio di tali sfere. In base a questa ipotesi è stato facile determinare i raggi degli atomi neutri dei metalli, dai reticoli di essi allo stato elementare, e si è visto che tali raggi apparenti si mantengono praticamente inalterati nei composti intermetallici e nella maggior parte dei composti in cui i legami che uniscono gli atomi non sono di natura polare.

Il raggio dell'atomo, che così risulta dalle costanti reticolari e che si può considerare che definisca il volume occupato dall'atomo stesso, non è detto che debba necessariamente coincidere col raggio effettivo dell'atomo, che secondo la rappresentazione atomica statica dovrebbe corrispondere alla sfera circoscritta che comprende l'elettrone del guscio più esterno, e che secondo le ipotesi della struttura dell'atomo di BORN si potrebbe rappresentare come la distanza tra il nucleo dell'atomo ed il più lontano punto dell'orbita dell'elettrone più esterno.

Comunque il raggio dell'atomo, come può essere calcolato dalle misure röntgenografiche, anche se non rappresenta l'effettivo raggio dell'atomo, quale può essere definitivo in base alla teoria atomica statica od all'ipotesi di BORN⁽¹⁾, ha ciò nondimeno un suo significato fisico in quanto limita nei reticoli cristallografici un certo dominio atomico, spazio occupato da un certo campo di forze, entro il quale non può penetrare lo spazio limitato dal raggio di un qualsiasi altro atomo vicino.

In base alle costanti reticolari degli elementi W. L. BRAGG⁽²⁾ fu tra i primi ad esaminare i raggi di molti atomi metallici. Ammise che molti metalloidi, di cui non si conosceva la struttura reticolare, abbiano quei raggi che risultano dai reticoli dei loro composti coi metalli, supponendo che questi ultimi mantengano in tali composti i raggi che posseggono allo stato elementare. Questa ipotesi semplice è ammissibile per i composti non polari, ossia per quelle sostanze nella cui formazione dagli elementi non si ha scambio di elettroni, ma non lo è per i composti ionici.

W. L. BRAGG non aveva fatto dapprima distinzione tra atomo neutro ed ione. Invece, come meglio vedremo in seguito, l'introduzione di nuovi

(1) M. BORN, « Verh. d. D. Phys. Ges. », 21, 13 (1919); *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig (1923).

(2) W. L. BRAGG, « Philos. Mag. » [6], 40, 169 (1920). — W. H. BRAGG e W. L. BRAGG, *X Ray and Crystal Structure*, London (1924).

elettroni o l'eliminazione di elettroni esistenti porta ad una notevole modificazione nelle posizioni di equilibrio degli altri elettroni dell'atomo, tale da modificare profondamente le orbite di quelli più esterni.

LANDÉ⁽¹⁾, basandosi appunto su questa ipotesi, determinò il raggio degli ioni assumendo come raggio dell'ione iodio quello che risulta dalle costanti reticolari dell'ioduro di litio, supponendo che gli atomi dell'iodio siano tra loro tangenti. Dovette perciò ammettere che il raggio dell'ione litio positivo sia molto piccolo, dato che esso possiede soltanto due elettroni. In base alle attuali corrette dimensioni della cella dell'ioduro sodico (6.00 Å) risulterebbe così per l'ione iodio negativo monovalente un raggio di 2,12 Å e per l'ione litio uno inferiore a 0,88 Å.

Nel 1925 P. DAVEY⁽²⁾ riprese l'esame dei raggi degli atomi neutri, quali risultano dalle misure röntgenografiche, e trovò alcune interessanti concordanze tra i valori calcolati in base a tali raggi e quelli sperimentali per certe proprietà fisiche degli elementi, che sono appunto funzione del raggio atomico, per esempio per la compressibilità⁽³⁾, per la massima lunghezza d'onda capace di causare effetti fotochimici⁽⁴⁾, per il potenziale di ionizzazione, che per gli elementi appartenenti allo stesso gruppo del sistema periodico è inversamente proporzionale al loro raggio. Queste concordanze vengono a confermare l'importanza delle determinazioni röntgenografiche dei raggi atomici ed a dimostrare che i valori così determinati hanno una importanza che esorbita dal campo dei problemi puramente cristallografici e della geometria dei reticoli.

Mentre si erano potuti facilmente determinare i raggi degli atomi allo stato neutro della maggior parte degli elementi, qualche incertezza presentava invece la determinazione dei raggi degli ioni, non potendosi avere reticoli costituiti soltanto da un solo tipo di ioni. Siccome le costanti reticolari dei composti ionici sono determinate dalla distanza tra i nuclei di due ioni vicini di carica diversa, ossia dalla somma dei raggi di due ioni diversi, è necessario per stabilire il raggio di un ione o conoscere

(¹) A. LANDÉ, « Zeitschr. f. Phys. », 1, 191 (1920).

(²) P. DAVEY, « Chem. Rev. », 2, 349 (1926).

(³) Per un metallo cubico corpo centrato la comprimibilità risulta dalla seguente funzione del raggio atomico: $\frac{1}{K} \frac{9}{8.06} \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right) = 31.7 \frac{R^4}{e^2}$ dove e è la carica

di un elettrone ed R è il raggio.

(⁴) La massima lunghezza d'onda capace di causare un effetto fotochimico può essere calcolata dal lavoro in volt, richiesto per liberare un elettrone da un atomo, che per i metalli alcalini risulta dalla seguente funzione del raggio: $w = -0,15 \cdot 4,03 e^2 \frac{\sqrt{3}}{4R} = -0,262 \frac{e^2}{R}$.

quello dell'altro ad esso vicino, oppure conoscere il rapporto tra i raggi dei due ioni. Infatti i dati röntgenografici non ci forniscono che $n-1$ equazioni indipendenti per determinare n raggi incogniti, così il sistema presenta infinite soluzioni e, pur potendo servire a determinare la differenza tra i diversi raggi atomici, non è sufficiente a stabilire il valore assoluto di essi. Perciò, ad esempio, dalla serie degli alogenuri alcalini si erano potuti determinare dei dati molto concordanti per le differenze tra i raggi degli ioni fluoro-cloro, cloro-bromo, bromo-iodio e rispettivamente litio-sodio, sodio-potassio, potassio-rubidio, rubidio-cesio. Il che dimostra che gli ioni mantengono pressochè inalterato il loro raggio nei loro diversi composti.

Sarebbe stato sufficiente conoscere il valore del raggio di un solo ione per risalire da esso a quelli di tutti gli altri, ammessa naturalmente la costanza del raggio degli ioni nei loro diversi composti.

Davey ritenendo giustamente che gli ioni positivi presentino, data l'alterazione delle forze elettrostatiche dell'atomo per la sottrazione degli elettroni di valenza, raggio minore degli atomi neutri, e gli ioni negativi un raggio superiore, e basandosi sul fatto che le coppie di atomi adiacenti ai gas inerti forniscono degli ioni che posseggono lo stesso numero di elettroni esterni e che combinati presentano nei reticoli del composto eguale potere diffrangente su i raggi X, suppose che tali ioni presentino pure lo stesso raggio. Eguagliò così il raggio Cs^+ a quello del J^- , quello del Rb^+ a quello del Br^- , e quello del K^+ a quello del Cl^- . Queste tre equazioni indipendenti non contrastano notevolmente con i risultati precedenti dell'analisi röntgenografica, perchè la differenza media tra le distanze tra due ioni opposti negli alogenuri di cesio rispetto a quelli di rubidio ($0,29 \text{ \AA}$) differisce di poco dalle differenze ($0,24 \text{ \AA}$) tra le distanze dei bromuri ed ioduri alcalini. Analogamente la differenza tra i raggi del cloro e del bromo è circa la stessa di quella tra potassio e rubidio. L'ipotesi di DAVEY non appare però estensibile alle altre due coppie di elementi adiacenti ai gas nobili nel sistema periodico e precisamente a quelle degli ioni Na^+ e F^- , Li^+ e H^- . Infatti la differenza tra i raggi Na^+ e K^+ è di circa $0,32 \text{ \AA}$, mentre quella tra Cl^- e F^- è di circa $0,50 \text{ \AA}$. Inoltre la differenza tra i raggi dei cationi litio e sodio è di circa $0,25 \text{ \AA}$, mentre dai reticoli del fluoruro e dell'idruro di litio si ha soltanto una lieve differenza negativa, tra i raggi degli ioni H^- e F^- .

L'ipotesi di Davey non può quindi sostenersi basandosi soltanto su un numero insufficiente di dati e d'altronde contrasta con quelli ottenuti nello studio della rifrazione ionica. Questi ci forniscono un mezzo qualitativo importante nel confronto delle dimensioni degli ioni, essendo i raggi di questi funzione della loro costante di deformabilità o polarizzabilità. Quest'ultima può essere calcolata in base alle loro costanti ottiche e precisamente dalla rifrazione ionica.

M. Born e W. Heisenberg ⁽¹⁾ definiscono la deformabilità α come una grandezza che ha le dimensioni di un volume, che risulta dal rapporto tra il momento P prodotto da un campo elettrico omogeneo e la grandezza C di questo campo:

$$\alpha = \frac{P}{C}.$$

Si può calcolare la deformabilità α degli ioni dall'indice di rifrazione secondo la formula di Lorentz e Lorenz:

$$\alpha = \frac{3}{4 \pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2}$$

dove N è il numero di atomi nell'unità di volume ed n è il limite dell'indice di rifrazione per una lunghezza d'onda infinita. Una determinazione dei valori assoluti della rifrazione dei diversi ioni è stata tentata da diversi sperimentatori e in particolare sono da citarsi i lavori di Grimm ⁽²⁾ e di Fajans ⁽³⁾.

Sono state osservate notevoli relazioni tra certe proprietà fisiche degli ioni ed in particolare tra le loro dimensioni e la grandezza della costante α . Si è trovato che la polarizzabilità di un ione aumenta coll'aumentare delle cariche negative ed a parità di carica aumenta per i diversi ioni coll'aumentare del raggio.

Fajans e Herzfeld ⁽⁴⁾ calcolarono anche i raggi di alcuni ioni in base alla energia reticolare dei loro sali. Per gli alogenuri, in base all'ipotesi del modello cubico dell'ione di Born ed in base ad alcune ipotesi semplificative, espressero il potenziale totale del reticolo che contiene una molecola in funzione della semidistanza r tra i centri di due ioni vicini di carica opposta e delle due incognite, una data dal raggio a della sfera circoscritta al cubo degli elettroni dell'anione, e l'altra da quello k del catione. La equazione assai complessa che ne risulta può restare semplificata scrivendola in funzione di due nuove incognite $x = \frac{a^2}{k^2}$ e $y = \frac{r^2}{k^2}$.

Poterono così determinare i rapporti tra i raggi dell'anione e del catione e da quelli poi determinarono i raggi dei cationi alcalini e degli anioni alogeni. I raggi ionici così determinati risultano notevolmente diversi da quelli calcolati da Bragg, da Landé e da Davey in base alle semplici

⁽¹⁾ M. BORN e W. HEISENBERG, « Zeitschr. f. Phys. », 23, 388 (1924).

⁽²⁾ H. G. GRIMM, « Zeitschr. f. Phys. Chem. », 98, 353 (1921), 101, 403 (1922); 102, 113, 141, 504, (1922); 119, 254, (1926); 122, 177 (1926).

⁽³⁾ K. FAJANS, *Die Naturw.*, 11, 165 (1923); K. FAJANS e O. HASSEL, « Zeitschr. f. Elektrochem. », 29, 495 (1925); FAJANS e G. YOOS, « Zeitschr. f. Phys. », 23, 1 (1924).

⁽⁴⁾ K. FAJANS e K. F. HERZFELD, « Zeitschr. f. Phys. », 2, 309 (1920).

distanze reticolari, perchè questi ultimi supposero la tangenza nei reticoli delle sfere aventi come raggio il raggio dell'ione. Invece le sfere aventi come raggi quelli calcolati da Fajans e Herzfeld non sono tra loro tangenti nei reticoli.

È interessante osservare che i rapporti da loro calcolati tra i raggi dell'ione e del catione poco differiscono, come vedremo meglio in seguito, da quelli determinati da Landé e da altri successivi sperimentatori.

Grimm (loc. cit.) ha calcolato i raggi degli ioni bivalenti, estendendo a questi i risultati ottenuti da Fajans e Herzfeld su quelli monovalenti.

Vasastjerna ⁽¹⁾ ha pure calcolato dai valori delle rifrazioni ioniche il rapporto tra i raggi ionici del catione e dell'anione negli alogenuri ed in alcuni ossidi e solfuri, considerando volta per volta delle coppie di ioni, entrambi monovalenti o bivalenti, che appartengono come struttura elettronica allo stesso tipo di gas inerte.

Vasastjerna calcola i raggi degli ioni supponendo che la distanza reticolare dei centri di due ioni in un cristallo sia una proprietà strettamente additiva e che risulti dalla somma di due costanti, ciascuna caratteristica per ogni ione. Questo lo deduce non soltanto dal confronto delle costanti reticolari di diversi sali, ma anche da confronti tra i raggi atomici da lui calcolati ed i volumi atomici che risultano dalla teoria cinetica dei gas e anche valendosi dei dati relativi alla rifrazione degli ioni. Pure Vasastjerna, come Fajans e Herzfeld, trova a differenza di Bragg, che gli anioni hanno raggi maggiori dei cationi adiacenti allo stesso gas inerte. I rapporti tra il raggio dell'anione e del catione calcolati da Vasastjerna sono molto vicini a quelli calcolati da F. e H.

Goldschmidt ⁽²⁾, avendo esaminato coi suoi allievi un numero grandissimo di composti chimici inorganici coi raggi X, cercò di determinare i raggi degli ioni nei cristalli allo scopo di trovare delle relazioni tra le proprietà cristallografiche, isomorfismo, polimorfismo, morfotropia, ecc., e le dimensioni degli ioni e degli atomi costituenti il reticolo. Non fornendo i soli dati röntgenografici, di cui disponeva, che le somme dei raggi di ioni aventi cariche opposte, oppure le differenze tra i raggi di due ioni isomorfi e non il valore assoluto di tali raggi, il Goldschmidt disponeva soltanto di n equazioni ad $n - 1$ incognite. Per eliminare una incognita e rendere il sistema risolvibile egli assunse come noto il raggio dell'ione fluoro per la determinazione dei raggi degli ioni monovalenti e quello dell'ione ossigeno per la determinazione dei bivalenti. A tale scopo accettò i valori comunicati da Vasastjerna: $F^- = 1,33 \text{ \AA}$; $O^{--} = 1,32 \text{ \AA}$.

⁽¹⁾ J. A. VASASTJERNA, « Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. », I. 38, 22 (1923).

⁽²⁾ W. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilungsgesetze der Elemente*, « Norske Vidensk. Ak. », VII, Oslo (1926).

Goldschmidt ha così calcolato i raggi di un grandissimo numero di ioni mono, -bi, -tri, -tetra, -pentavalenti. Ha trovato delle interessanti relazioni tra la variazione di raggio ionico e carica dell'ione, tra raggi ionici ed isomorfismo, polimorfismo, morfotropia. Tali relazioni furono poi confermate da ricerche di altri sperimentatori ed anche dall'autore (1). I valori di Goldschmidt, dato il metodo con cui sono ricavati, valendosi della costante di un grandissimo numero di composti, possono essere considerati, nel loro significato di raggi apparenti, entro una larga approssimazione come esatti a meno di una costante, eguale per tutti quelli di eguale carica, in più o in meno a seconda che si tratti di anione o di catione. Tale costante sarebbe data rispettivamente dalla differenza del valore reale del raggio dell'ione fuoro e di quello ossigeno dai valori ammessi come presupposto.

Pur avendo Goldschmidt ammessi come punto di partenza i diametri calcolati per detti ioni da Vasastjerna, non si osserva tra i raggi da lui calcolati per gli altri ioni e quelli calcolati da Vasastjerna stesso un grande accordo, soprattutto per il raggio dell'ione cloro. Nella seguente tabella sono riportati e confrontati i raggi determinati per alcuni ioni monovalenti e bivalenti rispettivamente da Fajans e Herzfeld, da Grimm, da Goldschmidt, da Vasastjerna e da Pauling.

	Fajans	Vas.	Gold.	Paul.		Gr.	Vas.	Gold.	Paul.
F ⁻	0,75	1,33	1,33	1,36	O ⁻⁻⁻	0,89	1,32	1,32	1,40
Cl	0,95	1,72	1,81	1,81	S ⁻⁻⁻	1,10	1,69	1,74	1,84
Br ⁻	1,02	1,92	1,96	1,95	Se ⁻⁻⁻	1,14	—	1,91	1,98
J ⁻	1,22	2,19	2,20	2,16	Te ⁻⁻⁻	—	—	2,03	2,21

E. J. Cuy (2), nel 1927, senza curarsi delle determinazioni degli autori precedenti, riprende lo studio delle dimensioni degli ioni nei cristalli e calcola i raggi di influenza degli ioni adottando un procedimento che poco differisce da quello di Davey. Ha supposto che nel ioduro di cesio le sfere Cs⁺ e J⁻ abbiano all'incirca lo stesso raggio, eguale alla metà della distanza tra i loro nuclei; ha poi supposto che il cesio, possedendo una carica nucleare maggiore di due unità rispetto all'iodio, abbia un raggio

(1) G. NATTA e L. PASSERINI, « Atti III Congr. Naz. Chim. Pura e Appl. », 365 (1929).

(2) E. J. CUY, « Journ. Am. Chem. Soc. », 49, 201 (1927).

un poco più piccolo e ha assunto come raggio del cesio un valore del 5 % più piccolo della semidistanza tra gli atomi.

In base a questi dati ha calcolato i raggi ionici di numerosi anioni e cationi monovalenti ed ha trovato dei valori che differiscono notevolmente da quelli dei precedenti sperimentatori e che non trovano nessuna ulteriore particolare conferma.

Quasi contemporaneamente L. Pauling ⁽¹⁾, usando il modello atomico di Schrödinger ⁽²⁾, derivante dalle teorie della meccanica ondulatoria, ha ammesso in prima approssimazione che il raggio di un ione sia inversamente proporzionale alle effettive cariche nucleari ($Z-Ss$), dove Z è il numero atomico e Ss rappresenta l'effetto di schermo (« screening effect ») degli elettroni interni ed ha ammesso che la somma dei raggi ionici sia eguale alle distanze reticolari tra gli ioni nelle strutture tipo salgemma. Ha calcolato così dai reticoli del cloruro sodico, bromuro, potassico, ioduro di cesio, e dell'ossido di litio i raggi ionici. I valori così calcolati non differiscono notevolmente da quelli di Goldschmidt ma sono per gli ioni positivi bivalenti e per il F^- un poco superiori.

Pauling conferma alcune interessanti relazioni tra i raggi ionici e le proprietà cristallografiche, già segnalate da Goldschmidt, e le temperature di fusione e di ebollizione degli alogenuri ⁽³⁾, che già erano state rilevate da K. Fajans ⁽⁴⁾.

Successivamente H. Brück ⁽⁵⁾, ha pure calcolato la carica effettiva Z del nucleo da misure dell'energia potenziale nei reticoli, valendosi delle teorie della meccanica ondulatoria. In base alla relazione: $r = \frac{n^2 a}{Z}$, dove r è il raggio dell'orbita n dell'atomo di Bohr, ha calcolato dei raggi per alcuni anioni, che risultano solo un poco superiori a quelli calcolati da Fajans e da Grimm, e che variano alquanto passando dai sali di litio a quelli di sodio ed a quelli di potassio, crescendo con l'aumentare del raggio del catione ($Cl^- = 1,05 - 1,15 - 1,29$; $Br^- = 1,20 - 1,30 - 1,44$). Comunque questi valori sono molto inferiori a quelli di Goldschmidt e di Pauling, che per definizione ammisero, a differenza di Brück, la tangenza degli ioni nei reticoli.

Da quanto è stato sinora esposto si nota che numerosi furono i tentativi per determinare i raggi degli ioni nei cristalli, ciò nondimeno si osservano delle notevoli divergenze tra i risultati dei diversi sperimentatori.

⁽¹⁾ L. PAULING, « Journ. Am. Chem. Soc. », 49, [1], 765 (1927).

⁽²⁾ SCHRÖDINGER, « Ann. Phys. », 79, 361, 489, 734 (1926); 80, 437; 81, 109 (1926); « Phys. Rev. », 28, 1049 (1926).

⁽³⁾ L. PAULING, « Journ. Am. Chem. Soc. », 50, 1036 (1928).

⁽⁴⁾ K. FAJANS, « Zeitschr. f. Krist. », 61, 18 (1925).

⁽⁵⁾ H. BRÜCK, « Zeitschr. f. Phys. », 51, 707 (1928).

Anche gli autori Landé, Davey, Cuy, che si basarono esclusivamente sui dati röntgenografici, giunsero a valori notevolmente diversi a seconda delle ipotesi iniziali fatte: Eguaglianza di diametro degli ioni ad egual numero di elettroni (Davey, Cuy), oppure dimensioni piccolissime degli ioni positivi (Landé).

Una maggiore approssimazione si può ritenere abbiano raggiunto quegli autori (Vasastjerna, Goldschmidt) che si valsero dei rapporti tra i raggi ionici calcolati coi mezzi ottici per dedurre in base ai dati röntgenografici i raggi degli ioni, e Pauling.

L'ipotesi fatta da Landé viene da queste ultime determinazioni in gran parte confermata risultando che gli ioni positivi posseggono in genere un raggio molto minore di quelli negativi. Certe divergenze tra i raggi calcolati dai diversi autori, come quelle già fatte osservare tra i valori di Vasastjerna e di Goldschmidt, si possono in parte attribuire alla non assoluta costanza dei raggi ionici nei reticoli di diverso tipo ed all'importanza delle forze di attrazione e di repulsione che si verificano a seconda delle dimensioni e della carica degli ioni vicini e che portano ad una loro maggiore o minore deformazione.

Comunque una determinazione dei raggi degli ioni, partendo dalle sole determinazioni sperimentali röntgenografiche senza l'introduzione di ulteriori dati provenienti da misure di rifrazione, non poteva sinora portare a risultati certi. Per tali ragioni ho esaminato alcuni idruri a struttura presumibilmente ionica, perchè dalla distanza tra gli ioni di egual carica, ritenendo trascurabile la grandezza dell'ione idrogeno positivo, prevedevo di ottenere dei valori più sicuri per il calcolo dei raggi degli ioni.

Non sappiamo quale sia il raggio che presenta nei reticoli l'ione idrogeno positivo. Esso, avendo perduto l'unico elettrone, resta costituito dal solo nucleo e dovrebbe possedere quindi un diametro estremamente piccolo, tale da non influire sulle dimensioni reticolari dei composti che lo contengono. In realtà non sappiamo quale relazione vi sia tra il reale raggio di un atomo o di un ione (definito dalla maggiore distanza tra l'elettrone più esterno ed il nucleo) e il raggio che appare possedga l'atomo stesso nei reticoli, comunque siamo autorizzati a ritenere che il raggio dell'ione idrogeno, anche da quest'ultimo punto di vista, sia estremamente piccolo. Potremmo perciò valerci delle distanze reticolari nei composti ionici dell'idrogeno coi metalloidi per determinare i raggi ionici di quest'ultimi. Le obiezioni che potrebbero farsi a questo metodo verranno discusse in seguito.

Espongo ora i risultati ottenuti nell'esame röntgenografico di diversi idruri.

ESAME RÖNTGENOGRAFICO DEGLI ACIDI ALOGENIDRICI.

Già in precedenti lavori avevo esaminato coi raggi X la struttura reticolare di diversi composti dell'idrogeno con elementi del 5° e 6° gruppo del sistema periodico. Mentre per gli idruri di metalloidi del 5° gruppo (NH_3 , PH_3 , AsH_3) avevo osservato strutture non ioniche⁽¹⁾, per alcuni del 6° (H_2O , H_2Se , H_2S) ho trovato strutture ioniche⁽²⁾.

Dato il maggiore carattere elettronegativo degli alogeni rispetto ai metalloidi del sottogruppo dello zolfo si dovrebbe dedurre che gli acidi alogenidrici presentino anch'essi strutture ioniche. Ciò apparirebbe in contrasto con i lavori di Simon e Simson⁽³⁾ che esaminarono coi raggi X l'acido cloridrico solido a diverse temperature. Dimostrarono tali Autori il polimorfismo di questo acido e trovarono per la forma stabile ad alta temperatura una cella elementare cubica con $5,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$ di lato (a 105° K).

Simon e Simson in seguito a tali misure röntgenografiche, basandosi sul probabile piccolissimo diametro dell'ione idrogeno e su alcuni precedenti inesatti dati del raggio dell'ione cloro, dedussero che l'acido cloridrico deve presentare una struttura di molecole e non una struttura ionica del tipo cloruro sodico.

Per verificare tale ipotesi, che appariva strana, e per completare lo studio già precedentemente intrapreso della struttura dei più semplici composti dell'idrogeno con i metalli ho ora esaminato coi raggi X diversi acidi alogenidrici.

Ho impiegato a tale scopo uno spettrografo per basse temperature di nostra costruzione già descritto in precedenti note, lo stesso che ci è servito per l'esame dei composti: H_2S , H_2Se , NH_3 , PH_3 , AsH_3 e di alcuni gas nobili (Kr, X)⁽⁴⁾. Tutti i fotogrammi furono eseguiti con anticatodo di ferro.

Prevedendo per analogia con l'acido cloridrico che anche altri acidi alogenidrici presentino dei fenomeni di polimorfismo, ho cercato di ottenere dei fotogrammi a diverse temperature utilizzando come mezzo raffreddante del preparato in esame liquidi diversi. Mi sono valso per le temperature più basse di azoto liquido, di aria liquida e di ossigeno liquido. Ritengo che la temperatura del preparato sia risultato con il nostro dispo-

(1) G. NATTA e E. CASAZZA, « Gazz. Chim. Ital. », 60, 851 (1930).

(2) G. NATTA, « Rend. R. Accad. Lincei », XI, 680, 750 (1930).

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

(4) G. NATTA, « Rend. Accad. Lincei », 11, 680, 750 (1930); « Gazz. Chim. Ital. », 60, 911, (1930); G. NATTA e E. CASAZZA, « Gazz. Chim. Ital. », 60, 851 (1930); G. NATTA e A. NASINI, « Nature », 125, 457, 889 (1930); « Rend. Accad. Lincei », 11, 1009 (1930); A. NASINI e G. NATTA, « Rend. Accad. Lincei », 12, 141 (1930).

sitivo sperimentale e dati gli inevitabili disperdimenti termici, di circa 10° superiore a quella di ebollizione del liquido raffreddante, e perciò rispettivamente di — 185°, — 178°, — 173° circa, a seconda che usavo azoto, aria od ossigeno liquido.

Per ottenere temperature meno basse ho impiegato del metano liquido, ottenuto per condensazione frazionata di gas naturali mediante raffreddamento con aria liquida. In tale modo ritengo che il preparato avesse una temperatura di circa — 155°. Per l'esame dell'acido iodidrico ho anche usato come mezzo raffreddante del capillare, che supporta il preparato, dell'acido cloridrico anidro liquido.

ESAME DELL'ACIDO CLORIDRICO.

L'acido cloridrico era stato esaminato già nel 1924 da Simon e Simson (1). Secondo questi AA. è dimorfo e cristallizza al disopra di — 175° nella modificazione cubica, al disotto in una altra modificazione a diversa forma cristallina e di probabile bassa simmetria. Secondo Giaque e Wiebe (2) la temperatura di trasformazione è — 174.84°. Per la modificazione cubica Simon e Simson trovarono un lato della cella elementare a — 168° di $5,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$, da cui si calcolerebbe una densità minore di quella determinata sperimentalmente col picnometro.

Io ho ora riesaminato l'acido cloridrico, che ho preparato allo stato gassoso per reazione dell'acido solforico concentrato sul cloruro sodico. Col dispositivo già descritto e raffreddando con aria liquida ho osservato nei fotogrammi, oltre alle linee della modificazione cubica, anche altre deboli appartenenti alla modificazione a più bassa simmetria, ed ho dedotto da ciò che alla temperatura dell'esperienza le due modificazioni coesistono.

Fu ripetuto l'esame raffreddando il preparato con ossigeno liquido e si ebbero nel fotogramma soltanto le linee della modificazione cubica. Raffreddando invece con azoto liquido in una successiva esperienza sono scomparse dai fotogrammi le linee della modificazione cubica e comparvero soltanto quelle della modificazione a bassa simmetria. Nella tabella I sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma ottenuto raffreddando con ossigeno liquido.

Tutte le linee del fotogramma si ordinano nel sistema cubico e corrispondono tutte a faccie ad indici o tutti pari o tutti dispari, corrispondenti ad una struttura a faccie centrate. Vengono così confermati in massima parte i risultati sperimentali di Simon e Simson, soltanto si trova pel lato della cella elementare un valore, $5,445 \pm 0,01 \text{ \AA}$, notevolmente più

(1) F. SIMON e Cl. v. SIMSON, loc. cit.

(2) W. F. GIAQUE e R. WIEBE, « Journ. Am. Chem. Soc. », 50, 101 (1928).

ESAME RÖNTGENOGRAFICO DEGLI ACIDI ALOGENIDRICI.

Già in precedenti lavori avevo esaminato coi raggi X la struttura reticolare di diversi composti dell'idrogeno con elementi del 5°, e 6° gruppo del sistema periodico. Mentre per gli idruri di metalloidi del 5° gruppo (NH_3 , PH_3 , AsH_3) avevo osservato strutture non ioniche⁽¹⁾, per alcuni del 6° (H_2O , H_2Se , H_2S) ho trovato strutture ioniche⁽²⁾.

Dato il maggiore carattere elettronegativo degli alogeni rispetto ai metalloidi del sottogruppo dello zolfo si dovrebbe dedurre che gli acidi alogenidrici presentino anch'essi strutture ioniche. Ciò apparirebbe in contrasto con i lavori di Simon e Simson⁽³⁾ che esaminarono coi raggi X l'acido cloridrico solido a diverse temperature. Dimostrarono tali Autori il polimorfismo di questo acido e trovarono per la forma stabile ad alta temperatura una cella elementare cubica con $5,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$ di lato (a 105° K).

Simon e Simson in seguito a tali misure röntgenografiche, basandosi sul probabile piccolissimo diametro dell'ione idrogeno e su alcuni precedenti inesatti dati del raggio dell'ione cloro, dedussero che l'acido cloridrico deve presentare una struttura di molecole e non una struttura ionica del tipo cloruro sodico.

Per verificare tale ipotesi, che appariva strana, e per completare lo studio già precedentemente intrapreso della struttura dei più semplici composti dell'idrogeno con i metalli ho ora esaminato coi raggi X diversi acidi alogenidrici.

Ho impiegato a tale scopo uno spettrografo per basse temperature di nostra costruzione già descritto in precedenti note, lo stesso che ci è servito per l'esame dei composti: H_2S , H_2Se , NH_3 , PH_3 , AsH_3 e di alcuni gas nobili (Kr, X)⁽⁴⁾. Tutti i fotogrammi furono eseguiti con anticatodo di ferro.

Prevedendo per analogia con l'acido cloridrico che anche altri acidi alogenidrici presentino dei fenomeni di polimorfismo, ho cercato di ottenere dei fotogrammi a diverse temperature utilizzando come mezzo raffreddante del preparato in esame liquidi diversi. Mi sono valso per le temperature più basse di azoto liquido, di aria liquida e di ossigeno liquido. Ritengo che la temperatura del preparato sia risultato con il nostro dispo-

(1) G. NATTA e E. CASAZZA, « Gazz. Chim. Ital. », 60, 851 (1930).

(2) G. NATTA, « Rend. R. Accad. Lincei », XI, 680, 750 (1930).

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

(4) G. NATTA, « Rend. Accad. Lincei », 11, 680, 750 (1930); « Gazz. Chim. Ital. », 60, 911, (1930); G. NATTA e E. CASAZZA, « Gazz. Chim. Ital. », 60, 851 (1930); G. NATTA e A. NASINI, « Nature », 125, 457, 889 (1930); « Rend. Accad. Lincei », 11, 1009 (1930); A. NASINI e G. NATTA, « Rend. Accad. Lincei », 12, 141 (1930).

sitivo sperimentale e dati gli inevitabili disperdimenti termici, di circa 10° superiore a quella di ebollizione del liquido raffreddante, e perciò rispettivamente di — 185°, — 178°, — 173° circa, a seconda che usavo azoto, aria od ossigeno liquido.

Per ottenere temperature meno basse ho impiegato del metano liquido, ottenuto per condensazione frazionata di gas naturali mediante raffreddamento con aria liquida. In tale modo ritengo che il preparato avesse una temperatura di circa — 155°. Per l'esame dell'acido iodidrico ho anche usato come mezzo raffreddante del capillare, che supporta il preparato, dell'acido cloridrico anidro liquido.

ESAME DELL'ACIDO CLORIDRICO.

L'acido cloridrico era stato esaminato già nel 1924 da Simon e Simson⁽¹⁾. Secondo questi AA. è dimorfo e cristallizza al disopra di — 175° nella modificazione cubica, al disotto in una altra modificazione a diversa forma cristallina e di probabile bassa simmetria. Secondo Giaque e Wiebe⁽²⁾ la temperatura di trasformazione è — 174.84°. Per la modificazione cubica Simon e Simson trovarono un lato della cella elementare a — 168° di $5,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$, da cui si calcolerebbe una densità minore di quella determinata sperimentalmente col picnometro.

Io ho ora riesaminato l'acido cloridrico, che ho preparato allo stato gassoso per reazione dell'acido solforico concentrato sul cloruro sodico. Col dispositivo già descritto e raffreddando con aria liquida ho osservato nei fotogrammi, oltre alle linee della modificazione cubica, anche altre deboli appartenenti alla modificazione a più bassa simmetria, ed ho dedotto da ciò che alla temperatura dell'esperienza le due modificazioni coesistono.

Fu ripetuto l'esame raffreddando il preparato con ossigeno liquido e si ebbero nel fotogramma soltanto le linee della modificazione cubica. Raffreddando invece con azoto liquido in una successiva esperienza sono scomparse dai fotogrammi le linee della modificazione cubica e comparvero soltanto quelle della modificazione a bassa simmetria. Nella tabella I sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma ottenuto raffreddando con ossigeno liquido.

Tutte le linee del fotogramma si ordinano nel sistema cubico e corrispondono tutte a faccie ad indici o tutti pari o tutti dispari, corrispondenti ad una struttura a faccie centrate. Vengono così confermati in massima parte i risultati sperimentali di Simon e Simson, soltanto si trova pel lato della cella elementare un valore, $5,445 \pm 0,01 \text{ \AA}$, notevolmente più

(1) F. SIMON e Cl. v. SIMSON, loc. cit.

(2) W. F. GIAQUE e R. WIEBE, « Journ. Am. Chem. Soc. », 50, 101 (1928).

basso di quello ottenuto da tali AA. Ripetendo il fotogramma ho confermato il primo risultato entro una approssimazione di $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Ho tenuto come valore corretto della costante quello medio, limite per θ tendenti a 180° dei valori sperimentali. La variazione dei valori calcolati per a con l'aumento di θ , che è notevole, come vedremo, per i fotogrammi degli acidi HBr e HI, è dovuta allo spostamento delle prime linee dalla loro posizione corretta, causato dal notevole diametro e dall'opacità del preparato in esame.

L'assumere come valore corretto quello limite a cui tendono coll'aumentare di θ i valori sperimentali porta ad un valore sufficientemente esatto, come ho potuto con lo stesso dispositivo sperimentale controllare con un fotogramma di prova di cloruro di sodio eseguito alla temperatura ordinaria.

Alla temperatura di trasformazione la costante reticolare della modificazione cubica risulta ancora lievemente più piccola, come ho potuto calcolare dal fotogramma, ottenuto con aria liquida, che conteneva le linee delle due modificazioni. Risulta a tale temperatura $a = 5,435 \text{ \AA} \pm 0,01$. Il volume della cella elementare risulta alla temperatura di trasformazione: $161 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità, ammettendo che la cella elementare contenga 4 molecole HCl, risulta 1,49, solo lievemente superiore a quella sperimentale (1,47 a -166° secondo Simon e Simson). Le costanti reticolari ora determinate appaiono quindi più attendibili di quelle indicate da S. e S., dalle quali si calcolerebbe una densità sensibilmente minore a quella sperimentale.

La modificazione a bassa simmetria, ottenuta allo stato puro raffreddando il preparato con azoto liquido, fornisce fotogrammi ricchissimi di linee, difficilmente ordinabili sui diagrammi di Hull. Solo una parte delle linee, quasi tutte le meno deboli, si ordinerebbero nel sistema tetragonale per un rapporto assiale 1.10, però non si trovano dalle diverse faccie dei valori di a perfettamente concordanti ed inoltre molte linee deboli o debolissime non si riescono ad ordinare per tale ipotesi. La modificazione a bassa simmetria dell'acido cloridrico non appare quindi, analogamente a quella dell'acido iodidrico, che descriveremo in seguito, tetragonale, ma probabilmente è rombica con rapporti assiali vicini al tetragonale.

Dalle linee che si ordinano nel tetragonale si calcolerebbe una costante di $5,27 \text{ \AA}$, un rapporto assiale di 1,10, ed un volume della cella di $161 \cdot 10^{-24}$ cc., praticamente eguale a quello osservato per la modificazione cubica. La densità, supponendo che la cella contenga sempre 4 molecole HCl, risulterebbe ancora 1,49. È molto probabile però che le reali costanti reticolari della modificazione a più bassa simmetria non siano quelle ora indicate, ma siano ad esse abbastanza vicine. Col metodo delle polveri è difficile però ottenere risultati più attendibili per la modificazione stabile a bassa temperatura, data la probabile sua bassa simmetria.

ESAME DELL'ACIDO BROMIDRICO.

Ho preparato l'acido bromidrico per reazione a bassa temperatura del bromuro sodico con acido solforico concentrato ed ho liberato, per raffreddamento con miscela frigorifera, l'acido gassoso dai vapori di bromo che lo inquinavano.

Ho fatto diversi fotogrammi con il solito dispositivo, usando nel raffreddamento del capillare rispettivamente azoto liquido, aria liquida ed ossigeno liquido.

L'acido bromidrico risulta dall'esame röntgenografico, come il cloridrico, dimorfo. I fotogrammi, ottenuti con ossigeno liquido alla temperatura di circa -170° , contengono un limitato numero di linee, tutte ordinabili nel sistema cubico secondo una struttura faccie centrate. Nella tabella III sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma. Per le prime 4 faccie si osservano, oltre che le riflessioni dovute alle radiazioni $K\alpha$, anche quelle $K\beta$.

Il lato della cella elementare risulta $5,76 \text{ \AA} \pm 0,02$; il volume di $191 \cdot 10^{-24}$ cc.; la densità, supponendo che la cella contenga 4 molecole HBr, risulta 2,80. La densità dell'acido bromidrico solido non era mai stata determinata sperimentalmente, quella dell'acido bromidrico liquido risulta dalla letteratura⁽¹⁾, alquanto inferiore (2,16 a -68°).

I fotogrammi dell'acido bromidrico, ottenuti raffreddando il capillare dello spettrografo a circa -185° con azoto liquido, risultano più ricchi di linee e non presentano più nessuna delle linee della modificazione cubica precedentemente descritta.

Quasi tutte le linee dei fotogrammi si possono però ancora ordinare sui diagrammi di Hull nel sistema tetragonale per rapporti assiali 1,08-1,10. Però certe linee, per lo più deboli, non si ordinano per questa struttura.

Il lato di base del prisma elementare risulta di $5,55 \pm 0,02 \text{ \AA}$ di lato, il volume della cella elementare per un c/a di 1,08 di $185 \cdot 10^{-24}$ cc.

In un fotogramma, ottenuto raffreddando con aria liquida ad una temperatura di circa -175° , ho ancora osservato la modificazione stabile a bassa temperatura. Da esso si calcola, probabilmente per la più alta temperatura, una costante reticolare di $5,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$, che per un rapporto assiale 1,08 da un volume della cella elementare di $189 \cdot 10^{-24}$ cc.

Nella tabella IV sono raccolti i risultati del calcolo di tale fotogramma.

La densità, ammettendo che la cella elementare contenga ancora 4 molecole, risulta solo lievemente superiore a quella della modificazione cubica.

⁽¹⁾ D. MC. INTOSCH e B. O. STEELE, «Proc. Roc. Soc.», 73, 450 (1904); «Zeitschr. Phys. Chem.», 55, 129 (1906).

Tutte le linee del fotogramma a bassa temperatura ordinate nel sistema tetragonale hanno indici o tutti pari o tutti dispari. Fa eccezione soltanto qualcuna debolissima che ha indici misti.

La modificazione stabile a più bassa temperatura ha perciò probabilmente una simmetria pseudotetragonale (pes. es. rombica con rapporti assiali vicini a quelli del tetragonale) e una disposizione degli ioni alogeni a faccie centrate.

ESAME DELL'ACIDO IODIDRICO.

Già in una prima lettera inviata all'editore della rivista inglese « Nature » (1), avevo comunicato i primi risultati ottenuti dall'esame röntgenografico dell'acido iodidrico solido. Avevo allora attribuito le linee di un fotogramma, non ordinabili nel sistema cubico, ad impurezze dovute prevalentemente ad iodio formantesi per decomposizione fotochimica dell'acido iodidrico.

Ho poi ripetuto l'esame dell'acido iodidrico impiegando temperature diverse e preparando l'acido per reazione dello iodio con il fosforo umido. Il gas seccato e liberato dai vapori di iodio, per passaggio attraverso della polvere di fosforo rosso, è stato esaminato col solito dispositivo sperimentale.

Sebbene abbia eseguito una diecina di fotogrammi a temperature comprese tra quella di ebollizione dell'acido cloridrico liquido e quella dell'azoto liquido, non ne ho potuto ottenere nessuno le cui linee si possano ordinare tutte sufficientemente bene nel sistema cubico. Gli spostamenti nei valori della costante reticolare calcolati per certe riflessioni, che nel primo esame avevo attribuito ad imperfezioni di lettura per la poca nitidezza dei fotogrammi, si ripetevano nello stesso senso e all'incirca nella stessa entità per tutti gli altri fotogrammi. Solo quelli ottenuti a temperature molto basse risultarono sufficientemente chiari per poter essere calcolati. Quelli ottenuti raffreddando con acido cloridrico liquido risultarono troppo offuscati dall'annerimento diffuso della film.

Come ho già comunicato in una successiva lettera al « Nature » (2), ho potuto soltanto ordinare le linee dei fotogrammi nel sistema tetragonale, per un rapporto assiale $c/a = 1,075$. L'accordo è buono e si calcola per il lato di base del prisma elementare una costante di $6,10 \text{ \AA} \pm 0,01$. Il volume risulta di $244 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità, supponendo che la cella elementare contenga 4 molecole, risulta 3,46.

La densità dell'acido iodidrico solido non era sinora nota, ma il valore così determinato risulta attendibile dato che risulta del 20 % circa superiore a quello dell'acido iodidrico liquido, 2,86 a -51° , determinato da D. M. Intosch e B. D. Steele (loc. cit.).

(1) G. NATTA, « Nature », 126, 97 (1930).

(2) G. NATTA, « Nature », 127, (1931).

Tutte le faccie presentano indici o tutti pari o tutti dispari e ciò significa che l'acido iodidrico presenta una struttura a faccie centrate. Nemmeno alla temperatura dell'acido cloridrico liquido si è riusciti ad ottenere la modificazione cubica. Si calcola però a tale temperatura per l'acido iodidrico una costante di circa $0,1 \text{ \AA}$ maggiore. La poca nitidezza dei fotogrammi non permette però di calcolare a tale temperatura relativamente alta le costanti reticolari con maggiore esattezza.

CONSIDERAZIONI SULLA STRUTTURA DEGLI ACIDI ALOGENIDRICI.

Dalle modificazioni cubiche dell'acido cloridrico e dell'acido bromidrico, ammettendo per ora che questi abbiano una struttura ionica tipo Oh^5 , supponendo, dato il piccolissimo diametro dell'ione idrogeno positivo, la tangenza degli ioni alogenidrici, si calcolerebbero dei raggi per gli ioni cloro e bromo rispettivamente di 1,92 e di 2,04 Å .

Dai rapporti tra le costanti reticolari delle modificazioni a bassa simmetria dell'acido bromidrico e dell'acido iodidrico si calcolerebbe per lo ione iodio positivo un raggio di 2,23 Å .

È interessante osservare che i valori così trovati per i raggi degli ioni positivi degli alogeni sono vicinissimi a quelli degli atomi dei gas rari nei loro reticoli cristallini, come già è stato osservato in precedenti comunicazioni ⁽¹⁾.

I raggi degli ioni alogeni determinati per questa via risultano alquanto maggiori, malgrado la contrazione termica, dovuta alla bassa temperatura delle mie misure, di quelli ammessi da Vasastjerna, da Goldschmidt e da Pauling. Nella seguente tabella sono raccolti i valori dei raggi ionici miei, di Goldschmidt ⁽²⁾, di Pauling ⁽³⁾ e quelli dei raggi dei gas nobili a eguale numero di elettroni esterni.

Goldschmidt	Pauling	Natta	Simon-Simson ⁽⁴⁾ e Nasini-Natta
$\text{Cl}^- = 1,81$	$\text{Cl}^- = 1,81$	$\text{Cl}^- = 1,92$	A = 1,92
$\text{Br}^- = 1,96$	$\text{Br}^- = 1,95$	$\text{Br}^- = 2,04$	Kr = 2,04
$\text{J}^- = 2,20$	$\text{J}^- = 2,16$	$\text{J}^- = 2,21$	X = 2,18

⁽¹⁾ G. NATTA e A. NASINI, « Nature », 125, 457, 889 (1930); « Rend. Accad. Lincei », 11, 1009 (1930); A. NASINI e G. NATTA « Rend. Accad. Lincei », 12, 141 (1930).

⁽²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geoch. Verteilungsgesetze der Elemente*, « Norske Vidensk. Ak. », VII, Oslo (1926).

⁽³⁾ L. PAULING, « Journ. Am. Chem. Soc. », 49 [1], 765 (1927).

⁽⁴⁾ F. SIMON e Cl. v. SIMSON, « Zeitschr. f. Phys. », 25, 160 (1924).

L'accordo tra i valori trovati per lo ione iodio e per lo Xenon è ottimo, come pure tra quelli da noi determinati rispettivamente per il bromo ione ed il Kripto e tra il cloro-ione e l'argo. Si scostano invece da questi ultimi i valori di Goldschmidt e Pauling.

Per quanto l'accordo tra i raggi così determinati sia ottimo, alcune obiezioni potrebbero essere sollevate all'ipotesi precedentemente fatte che gli acidi alogenidrici posseggano una struttura ionica del tipo Oh^5 .

Inanzitutto era stato osservato che, sia allo stato gassoso che allo stato liquido, gli acidi alogenidrici non posseggono strutture polari. Le misure di rifrazione danno per la deformabilità degli acidi alogenidrici ⁽¹⁾ dei valori notevolmente più piccoli di quelli calcolati per gli ioni alogenidrici ed intermedi tra quelli di questi ultimi e dei gas rari e d'altro lato l'ione idrogeno positivo, essendo costituito dal solo nucleo, non può essere per sé deformabile, quindi non può influire con una sua propria polarizzabilità su quella totale dell'acido alogenidrico. M. Born e Heisenberg suppongono che il nucleo dell'idrogeno penetri nei gusci elettronici dell'anione variando la loro solidità («Festigkeit»), attribuiscono i valori sperimentali della deformabilità e gli anormali calori di dissociazione degli acidi alogenidrici a tale penetrazione del nucleo dell'idrogeno, che però non sembra si avvicini al nucleo dell'anione oltre il suo più esterno guscio elettronico.

Ammettendo la precedente ipotesi, il minor raggio calcolato dai reticoli degli alogenuri per gli alogeno-ioni può essere attribuito al fatto che gli atomi di carica opposta, in un reticolo tipo Oh^5 , quale quello presentato dalla maggior parte degli alogenuri alcalini, rimangono avvicinati per la attrazione dovuta alle cariche opposte ed il reticolo risulta rimpicciolito rispetto a quello che risulterebbe dalla somma dei diametri degli alogeno-ioni e degli ioni alcalini.

Questo spiegherebbe la maggiore divergenza trovata tra i valori relativi gli ioni cloro e fluoro che sono i più piccoli e l'accordo migliore per l'ione iodio che ha un maggior diametro, essendo le forze d'attrazione secondo la legge di Coulomb inversamente proporzionali al quadrato delle distanze.

Nei reticoli invece degli acidi alogenidrici questa contrazione del reticolo non avrebbe più luogo. Ammettendo che il nucleo dell'idrogeno entri nell'interno all'ione alogeno cesserebbero allora le azioni attrattive e repulsive dovute alle opposte cariche degli ioni. La molecola dell'acido alogenidrico viene a comportarsi come una molecola di gas nobile risultando neutra e possedendo lo stesso numero di elettroni. Di qui la concordanza nelle costanti reticolari degli acidi alogenidrici e dei corrispondenti gas inerti.

⁽¹⁾ M. BORN e W. HEISENBERG, «Zeitschr. f. Phys.», 23, 403 (1924).

Sarebbe d'altronde difficile spiegare diversamente le strutture e le costanti reticolari degli acidi alogenidrici. Non si può ammettere che si tratti di composti non ionici, nel senso che la molecola sia costituita da atomi neutri di idrogeno e di alogeno, sia per il loro carattere chimico, sia perchè la distanza tra i punti del reticolo occupati dai centri dei due atomi per una struttura faccine centrate risulterebbe enormemente maggiore della somma dei raggi degli atomi neutri dell'idrogeno e dell'alogeno.

Infatti per l'acido cloridrico $\frac{a}{2}$ è eguale a 2,72 Å, mentre la somma dei raggi degli atomi neutri cloro e idrogeno non dovrebbe superare 2 Å, ammettendo per l'atomo neutro di idrogeno un raggio di ~ 1 Å.

Analogamente per l'acido bromidrico $\frac{a}{2} = 2,885$, mentre la somma degli atomi neutri bromo ed idrogeno risulterebbe di circa 2,10 — 2,20 Å.

Escluso così che gli acidi alogenidrici posseggano una struttura di molecole formate da atomi neutri non resta che da stabilire se il loro reticolo sia del tipo Oh^5 , come quello del salgemma, od un reticolo di soli ioni alogeni nei quali penetri il nucleo dell'ione idrogeno secondo l'ipotesi già accennata di Born e Heisenberg.

Per stabilire se gli acidi alogenidrici presentano una struttura Oh^5 , di ioni idrogeno ed ioni alogeni, si può paragonarli con gli alogenuri di litio. Dato l'elevato raggio degli ioni alogeni da noi riscontrato ed il piccolissimo raggio del catione Li^+ , gli ioni alogeni dovrebbero essere tra loro tangenti. Si dovrebbero perciò trovare delle costanti reticolari pressochè identiche per gli alogenuri di litio e per gli acidi alogenidrici.

Ciò non si verifica che molto approssimativamente, ma si osserva una interessante relazione tra tali costanti e precisamente che il lato della cella elementare degli alogenuri di litio (¹) è sensibilmente minore e di una quantità pressochè uguale per tutti gli alogenuri. I raggi che si calcolerebbero dalla tangenza degli ioni alogeni nei reticoli degli alogenuri di litio risultano di 0,10 Å minori di quelli calcolati dagli acidi alogenidrici. Per la diversità di temperatura di circa 200° tra le misure sperimentali (eseguite per gli alogenuri di litio alla temperatura ordinaria e per gli acidi alogenidrici a circa — 170°) si dovrebbe introdurre una correzione che non fa che aumentare tale differenza tra i valori dei raggi.

Non potendosi ammettere che l'ione litio possieda un raggio minore di quello dell'ione idrogeno positivo, perchè l'atomo neutro di litio (1,56 Å) è molto maggiore di quello di idrogeno neutro ($\sim 1,0$ Å) e la contrazione del raggio nel passaggio da atomo neutro ad ione positivo è circa eguale per tutti i cationi monovalenti e soprattutto perchè l'ione idrogeno resta

(¹) R. W. G. WYCKOFF, « Journ. Washington Acad. », 11, 429 (1921); E. POSNJAK, R. W. WYCKOFF, « Journ. Washington Acad. », 12, 248 (1922).

costituito dal solo nucleo, si deve dedurre che gli acidi alogenidrici posseggano diversa struttura reticolare degli alogenuri di litio.

Non si può pensare che una contrazione così forte sia dovuta ad una maggiore deformazione dell'anione per il campo elettrico del catione. È vero che ogni atomo od ione in un campo elettrico, come lo dimostra l'effetto Stark, subisce una deformazione, ma il suo grado è funzione continua della forza del campo. Tale deformazione, che in un reticolo è dovuta ai campi elettrici degli ioni vicini ed è tanto maggiore quanto maggiore è la carica degli ioni e tanto più vicini sono i centri degli ioni stessi (per una distanza di 1 Å e per ioni monovalenti il campo elettrico ha un potenziale di $15 \cdot 10^8$ Volt), non dovrebbe differire sensibilmente per gli acidi alogenidrici e per gli alogenuri di litio, supposto che nei reticoli l'ione idrogeno occupi la posizione dell'ione litio. Nel caso che vi sia una differenza, questa dovrebbe essere nel senso di una maggiore contrazione per l'acido alogenidrico, in contrasto coi dati sperimentali.

Dobbiamo perciò ammettere dalle costanti reticolari dei gas inerti, degli acidi alogenidrici e degli alogenuri le seguenti deduzioni, che trovano conferma nei dati delle rifrazioni molecolari:

1° Nei reticoli degli acidi alogenidrici, gli alogeno-ioni posseggono un reticolo faccie centrate. Il nucleo dell'idrogeno-ione non occupa le posizioni occupate dai cationi in un reticolo faccie centrate Oh^5 (tipo salgemma), ma risulta più avvicinato al nucleo dell'anione e probabilmente penetra nell'interno dell'ione alogeno, alterandone la deformabilità. I raggi che si calcolano per gli ioni alogeni dai reticoli degli acidi alogenidrici dovrebbero perciò ritenersi più vicini a quelli dell'ione libero di quanto non lo siano i valori calcolati dai reticoli degli alogenuri, verificandosi in questi delle deformazioni per i campi di forza dovuti alle cariche positive dei cationi.

2° Confrontando le dimensioni reticolari dell'idrogeno solforato e seleniato con quelle degli acidi cloridrico e bromidrico, dei cloruri e dei bromuri alcalini e dei gas inerti si viene a confermare le ipotesi già fatte da R. Rudy ⁽¹⁾ che in una serie di ioni aventi struttura elettronica analoga a quella di un gas inerte ⁽²⁾, ad es. S^{--} , Cl^- , Ar, K^+ , Ca^{++} , oppure Se^{--} , Br^- , Kr, Rb^+ , Sr^{++} il raggio degli ioni liberi, in seguito alla maggiore carica del nucleo e quindi alla maggiore azione attrattiva dello stesso sulle orbite elettroniche, diminuisce col crescere delle cariche negative. Alle stesse conclusioni Fajans e G. Joos giungono dalle misure di rifrazione molecolare ⁽³⁾.

⁽¹⁾ R. RUDY, « Revue gen. des Sciences » 34, 362 (1923).

⁽²⁾ W. KOSSEL, « Ann. d. Phys. », 49, 229 (1916); G. N. LEWIS, « Journ. Am. Chem. Soc. », 38, 762 (1916).

⁽³⁾ K. FAJANS e G. JOOS, « Zeitschr. f. Phys. », 23, 1 (1924).

3° Il minor raggio ionico che gli ioni alogeni appaiono presentare negli alogenuri alcalini (come risulta in modo evidente dalle costanti degli alogenuri di litio) e analogamente l'ione solfo nei solfuri alcalini, rispetto a quelli che risultano dai corrispondenti idruri, si deve attribuire alla elevata deformabilità degli ioni negativi, che, come risulta dalle misure sulla rifrazione e come è stato riscontrato anche da Goldschmidt qualitativamente dalle misure röntgenografiche, aumenta con l'aumentare del raggio e delle cariche negative dell'ione.

Pur ammettendo che i raggi degli ioni alogeni nei reticoli degli alogenuri possano risultare alquanto minori di quelli da me calcolati dai reticoli degli acidi alogenidrici, la differenza in questione non deve superare i 0,10 Å, osservati nel caso degli alogenuri di litio.

Può risultare quindi interessante calcolare i raggi dei cationi monovalenti che risultano dai vari alogenuri, assumendo come raggi degli alogeno-ioni quelli che risultano dai reticoli degli acidi alogenidrici.

I valori ottenuti sono raccolti nella seguente tabella:

Raggi dei cationi	Calcolati dai reticoli dei		
	ioduri	bromuri	cloruri
Na+	1,03	0,96	0,89
K+	1,30	1,25	1,22
Rb+	1,43	1,38	1,35
NH ₄ ⁺	1,55	1,47	1,42
Cs+	1,72	1,67	1,64
Ag+	(0,76)	0,84	0,89
Tl+	1,39	1,40	1,40

La variabilità del raggio dei cationi che risulta dalla precedente tabella, dove si è ammesso costante il raggio di ciascun alogeno, trova un riscontro nelle determinazioni dei raggi degli ioni in base all'energia reticolare dei reticoli eseguite da H. Brück⁽¹⁾, che osserva un notevole aumento del raggio degli anioni alogeni con l'aumentare del raggio del catione.

Per i raggi dei cationi alcalini si calcolerebbero dei valori che decrescono all'incirca di una quantità costante per tutti (0,05 — 0,08 Å)

(¹) Loc. cit. a pag. 12, nota (5).

passando dagli ioduri ai bromuri, di una quantità minore (0,03 — 0,07 Å) dai bromuri ai cloruri. Si può attribuire tale contrazione della distanza tra i centri degli ioni di carica opposta alle forze attrattive che si esercitano tra essi ed alla loro deformabilità.

Per gli ioni più pesanti: argento, tallio, questo fenomeno non si verifica. Per il tallio il raggio resta costante nei diversi composti e per l'argento si osserverebbe una deformazione in senso opposto a quella degli alcalini. L'anormale comportamento dei sali di argento era già stata osservata da precedenti sperimentatori. Come ha notato H. Grimm ⁽¹⁾ il

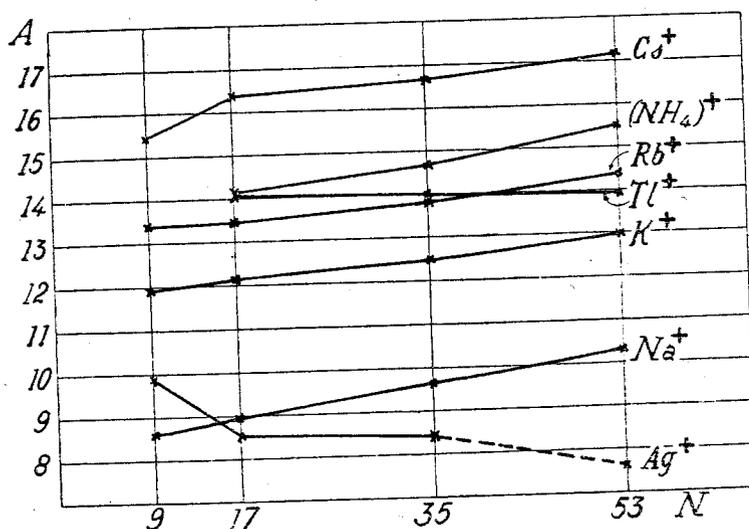


Fig. 1. - Raggi, in Å × 10, degli ioni alcalini, argento e talloso calcolati dai reticoli dei corrispondenti alogenuri, assumendo per gli ioni Cl⁻, Br⁻, J⁻ i raggi calcolati dai reticoli degli acidi alogenidrici.

campo elettrico in vicinanza di un ione non dipende soltanto dalla sua carica ma anche dalla costituzione delle diverse orbite, perciò l'azione deformante di un ione quale l'argento, che possiede 18 elettroni nell'orbita più esterna, deve risultare diversa da quello del catione sodio che ne possiede soltanto 8. Goldschmidt nota questa maggiore polarizzabilità dell'ioduro di argento e considera questo sale come un termine di passaggio tra i composti polari e quelli non polari.

Essendo i cationi per il loro minor raggio meno deformabili degli anioni, quelle differenze dei raggi dei cationi che risultano dalla precedente tabella si debbono attribuire prevalentemente all'aver posto nel calcolo costante il raggio dell'anione e variabile quello del catione, e perciò le piccole contrazioni dei raggi, che si osservano nella tabella, dovrebbero invece attribuirsi agli ioni alogeni.

⁽¹⁾ H. G. GRIMM, loc. cit. a pag. 9, nota (2).

Non possedendo l'acido fluoridrico, come ho potuto osservare da diversi fotogrammi ottenuti coi raggi X, lo stesso tipo di struttura degli altri acidi alogenidrici, ma una più bassa simmetria, che è dovuta probabilmente alla diversa costituzione dell'acido fluoridrico, verosimilmente costituito da molecole dimere, non ho potuto calcolare per questa via il raggio dell'ione fluoro. Per interpolazione delle costanti dei fluoruri alcalini si calcolerebbe un raggio dell'ione fluoro monovalente di circa $1,45 \text{ \AA}$, notevolmente superiore quindi a quello calcolato da Vasastjerna. Per l'ione cianogeno dalle costanti reticolari dei cianuri alcalini determinate dall'A. ⁽¹⁾ si calcolerebbe un raggio di circa $2,00 \text{ \AA}$, compreso tra quelli del Cl^- e del Br^- .

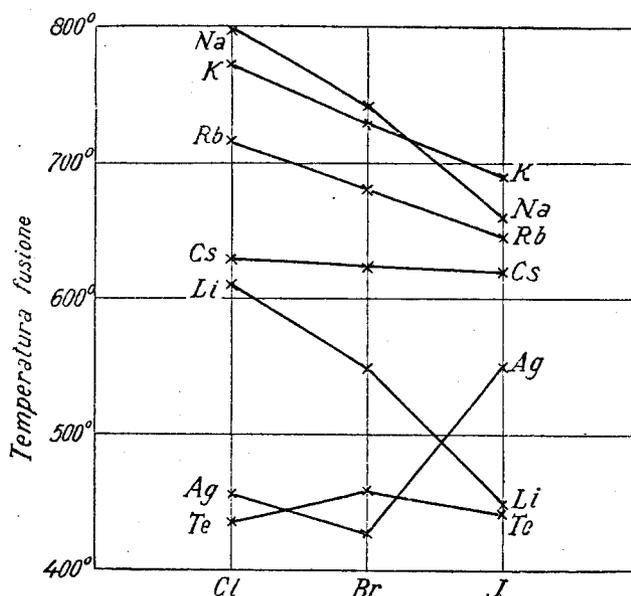


Fig. 2. — Temperatura di fusione degli alogenuri alcalini, di tallio (tallosi) e di argento.

È interessante confrontare le variazioni dei raggi dei cationi alcalini, che si osservano dalla tabella V, con alcune proprietà fisiche degli alogenuri alcalini, ad esempio con la temperatura di fusione e di ebollizione.

Era già stato notato da diversi sperimentatori ⁽²⁾ che esiste una relazione tra raggio ionico e temperatura di fusione, ma si osservavano alcune eccezioni alla regola che col diminuire della distanza tra i centri degli ioni aumenta la temperatura di fusione.

Osserviamo ora nel confronto degli alogenuri dello stesso catione che si ha un aumento della temperatura di fusione tanto maggiore quanto maggiore è la contrazione del raggio apparente del catione (calcolato in base

⁽¹⁾ G. NATTA e L. PASSERINI, « Gazz. Chim. Ital. », 61, 191 (1931).

⁽²⁾ K. FAJANS, loc. cit.; L. PAULING, loc. cit.

ai raggi ionici dedotti dai reticoli degli acidi alogenidrici) e inversamente. Risulta così che la temperatura di fusione dipende non tanto dalla distanza tra i centri degli ioni, quanto dalla deformazione degli ioni stessi.

Si spiega così la quasi costanza delle temperature di fusione degli alogenuri di tallio, le anomalie nelle temperature di fusione degli alogenuri di argento, la bassa temperatura di fusione degli alogenuri di litio e la fortissima variazione della loro temperatura di fusione con l'aumentare del raggio dell'anione.

Negli alogenuri di litio, data la piccolezza dell'ione litio, questo resta relativamente libero nell'interno del reticolo stesso e le sfere definite dal

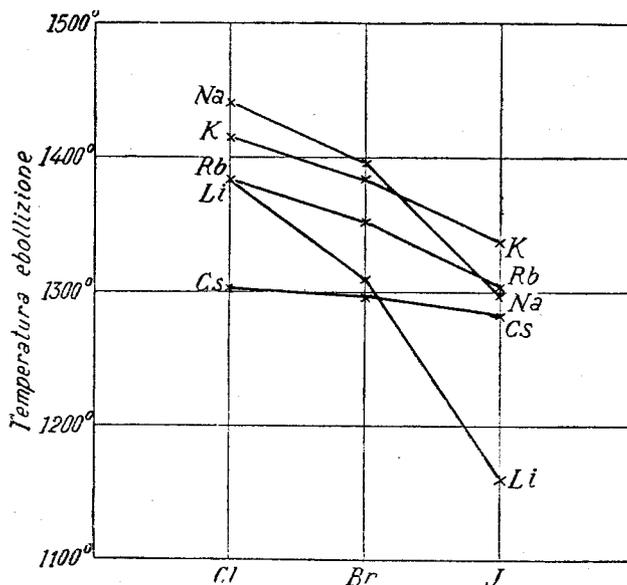


Fig. 3. - Temperatura di ebollizione degli alogenuri alcalini.

suo raggio nei reticoli del bromuro e dello ioduro non risultano tangenti a quelle dell'anione. Se si calcolasse il raggio dell'ione litio supponendolo invece tangente agli ioni alogeni si osserverebbe una fortissima variazione del raggio del catione litio, che è appunto in relazione con la notevole variazione della temperatura di fusione.

Analogamente si può trovare, in base alle considerazioni precedenti, estendendole agli acidi alogenidrici, una relazione tra la loro struttura, la loro temperatura di fusione e quelle inferiori dei gas inerti.

Si dovrebbe dedurre che anche nei reticoli degli acidi alogenidrici ha luogo per il raggio dell'anione una certa deformazione, ma indubbiamente più piccola di quella che ha luogo nei reticoli degli alogenuri alcalini.

In una prossima pubblicazione saranno esaminati i raggi degli ioni bivalenti calcolati in base ai risultati attualmente esposti ed alle strutture degli idruri dei metalloidi bivalenti.

RIASSUNTO.

1. Sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri gli acidi HCl, HBr, HI allo stato solido ed a diverse temperature.

2. L'acido cloridrico risulta dimorfo e presenta una modificazione cubica faccie centrate, stabile al di sopra di -175° . Alla temperatura di trasformazione possiede una cella elementare cubica, contenente 4 molecole, avente un lato $a = 5,435 \pm 0,01 \text{ \AA}$, un volume di $161 \cdot 10^{-24} \text{ cm.}$

La densità risulta 1,49.

A temperatura inferiore a -175° l'acido cloridrico cristallizza in una modificazione a bassa simmetria probabilmente biassica.

3. L'acido bromidrico risulta pure dimorfo. Presenta a -170° una cella cubica, faccie centrate, contenente 4 molecole HBr, avente un lato $a = 5,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$, un volume $191 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$ una densità 2,80.

A temperature inferiori ai 100° assoluti l'acido bromidrico presenta una modificazione a minor simmetria, con una cella elementare probabilmente pseudo-tetragonale, contenente 4 molecole, avente a circa -175° un lato $a = 5,60 \pm 0,02$, un rapporto assiale $c/a = 1,08$, un volume di $189 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$

4. L'acido iodidrico cristallizza nel sistema tetragonale con un rapporto assiale $c/a = 1,075$. La cella elementare, contenente 4 molecole, possiede a -170° un lato $a = 6,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$, un volume di $244 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$, una densità 3,46.

La disposizione degli atomi di iodio nella cella corrisponde ad una struttura a faccie centrate.

5. I raggi degli ioni alogeni, ammettendo la loro tangenza nei reticoli degli acidi alogenidrici, risultano i seguenti: $\text{Cl}^{-} = 1,92$, $\text{Br}^{-} = 2,04$, $\text{I}^{-} = 2,21 \text{ \AA}$. Essi risultano praticamente eguali a quelli dei gas nobili aventi eguale struttura elettronica ($\text{A} = 1,92$, $\text{K}_2 = 2,04$, $\text{X} = 2,18 \text{ \AA}$).

In base a tali valori dei raggi degli ioni cloro, bromo ed iodio sono stati calcolati i raggi di altri anioni e cationi monovalenti. Per il F^{-} risulta un raggio di circa 1,45, per il $(\text{CN})^{-}$ di $2,00 \text{ \AA}$.

6. Si ammette che i minori raggi che si calcolano per gli ioni alogeni dai reticoli degli alogenuri di litio siano dovuti alla deformazione che subisce l'anione nel reticolo per azione del campo elettrico del catione. La minor deformabilità dell'anione nei reticoli degli acidi alogenidrici viene attribuita, confermando l'ipotesi di Born e Heisenberg, alla penetrazione del nucleo dell'idrogeno nei gusci elettronici più esterni dell'anione.

TABELLA I.

HCl — Fe/ant. (Temp. 100° K).

$\text{sen} \frac{\theta}{2}$	Intens.	d	K	h k l	a
0.2783	d	3.146	β	111	5.445
0.3078	ff	3.140	α	111	5.437
0.3216	dd	2.726	β	200	5.452
0.3557	mf	2.720	α	200	5.440
0.4567	dd	1.919	β	220	5.429
0.5039	f	1.919	α	220	5.429
0.5387	d	1.628	β	113	5.400
0.5593	dd	1.567	β	222	5.430
0.5882	ff	1.644	α	113	5.419
0.6158	md	1.570	»	222	5.439
0.7750	m	1.240	»	331	5.440
0.7944	m	1.217	»	240	5.442
0.8700	m	1.111	»	224	5.442
0.9220	f	1.048	»	511	5.447
				333	

TABELLA II.

HBr — Fe/ant. (Temp. 100° K).

(Modificazione cubica).

$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	Intens.	d	K	h k l	a .	J calc.
0.2685	d	3.265	β	111	5.65	—
0.2952	f	3.277	α	111	5.67	267
0.3090	dd	2.836	β	200	5.67	—
0.3416	mf	2.839	α	200	5.68	150
0.4358	dd	2.012	β	220	5.70	—
0.4822	f	2.006	α	220	5.67	150
0.5138	d	1.706	β	113	5.66	—
0.5628	ff	1.718	α	113	5.70	218
0.5879	m	1.645	»	222	5.70	67
0.7382	f	1.310	»	331	5.71	126
0.7575	f	1.276	»	240	5.71	120
0.8280	mf	1.168	»	224	5.72	100
0.8753	mf	1.105	»	511	5.74	89
				333		30
0.9490	dd	1.018	»	440	5.76	38

TABELLA III.

HBr — Fe/ant. (Temp. 95° K).

(Modificazione non cubica calcolata come tetragonale).

$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	Intens.	d	K	h k l	a
0.2349	md	4.116	—	—	—
0.2771	d	3.162	β	111	5.35
0.3037	f	3.185	α	111	5.38
0.3311	d	2.921	»	002	5.41
0.3542	dd	2.730	»	200	5.46
0.3665	dd	2.638	»	102	5.52
0.3942	dd	2.453	»	120	5.49
0.4165	d	2.322	—	—	—
0.4360	dd	2.011	β	202	5.49
0.4515	dd	1.943	β	220	5.50
0.4777	md	2.024	α	202	5.52
0.4950	md	1.953	»	220	5.53
0.5181	d	1.866	»	221	5.56
0.5423	m	1.783	»	113	5.56
0.5580	d	1.733	—	—	—
0.5653	d	1.711	—	—	—
0.5748	d	1.683	α	131	5.55
0.5880	m	1.645	»	222	5.56
0.6618	md	1.461	»	104	5.60
0.7490	d	1.291	»	331	5.61
0.8720	d	1.109	»	333	5.62
0.8977	d	1.078	»	151	5.59

TABELLA IV.

HJ — Fe/ant.

$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	J oss.	d	K	h k l	a	J calc.
0.2700	f	3.582	α	111	6.07	279
0.2952	d	3.276	»	002	6.09	58
0.3187	m	3.035	»	200	6.07	100
0.4345	f	2.226	»	202	6.08	107
0.4514	d	2.142	»	220	6.06	50
0.4987	mf	1.939	»	113	6.07	82
0.5254	f	1.840	»	131	6.07	147
0.5394	m	1.793	»	222	6.07	70
0.6692	ff	1.445	»	133	6.09	90
				204	6.10	44
0.6895	dd	1.042	»	331	6.09	41
0.7422	dd	1.303	»	224	6.09	37
0.7680	d	1.259	»	242	6.09	68
0.8074	dd	1.198	»	333	6.08	31
0.8246	d	1.173	»	151	6.08	62
0.8912	d	1.085	»	135	6.10	51
0.9229	md	1.048	»	153	6.09	47
				244	6.10	47
0.9380	d	1.031	»	531	6.09	46
				206	6.11	45
0.9525	dd	1.015	»	442	6.09	22
				600	6.09	11

Milano. Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico.

REALE ACCADEMIA D'ITALIA

MEMORIE DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE MATEMATICHE E NATURALI

(1930-VIII)

MATEMATICA

1. F. SEVERI. - Sugli estremanti delle funzioni di due variabili . L. 3,75
2. L. FANTAPPIÈ. - La giustificazione del calcolo simbolico e le sue applicazioni all'integrazione delle equazioni a derivate parziali . 5 —
3. G. CIMMINO. - Sulle equazioni lineari ellittiche autoaggiunte alle derivate parziali di ordine superiore al secondo. 2,50
4. B. SEGRE. - Sulla caratterizzazione delle curve di diramazione nei piani multipli generali . . . 5 —
5. B. SEGRE. - Sulle congruenze di rette che ammettono reti coniugate ad invarianti uguali. . . . 6,25

FISICA

1. E. FERMI. - Sui momenti magnetici dei nuclei atomici L. 2 —
2. E. FERMI. - Sul calcolo degli spettri degli ioni 2 —

CHIMICA

1. N. PARRAVANO. - L'allumina Blanc L. 5 —
2. G. ROBERTI. - Esperienze di idrogenazione a pressione elevata 2,50
3. G. BARGELLINI. - Influenza direttrice dei sostituenti nell'anello benzenico 2,50
4. N. PARRAVANO e V. MONTORO. - Le leghe di zinco e manganese 3,75
5. O. SCARPA. - Pile metalliche isotermiche 5 —
6. F. GIORDANI. - La teoria degli elettrolizzatori a diaframma . . 13 —

BIOLOGIA

1. P. R. PIROTTA. - Sullo sviluppo degli studi di ecologia agraria . L. 2 —
2. G. SERRA. - La epato-splenomegalia egiziana. Studio clinico-anatomico e patogenetico . . . 20 —

Le pubblicazioni sopra citate, raccolte insieme, costituiscono il Vol. I delle Memorie della Classe.

Un vol. in 8° gr. di pagg. 432 con tav. nel testo e fuori testo. L. 75.