

41

NATTA G.

62

Struttura degli idrossidi ed idrati

Nota IV. Sul perossido di stronzio ottoidrato

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 62. FASC. VI.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1932 - X

NATTA G. — Struttura degli idrossidi ed idrati. — Nota IV. Sul perossido di stronzio ottoidrato.

In precedenti lavori sugli ossidi ed idrati ⁽¹⁾ avevo discusso la struttura dell' idrossido di stronzio ottoidrato ed accennato alla probabile struttura del perossido, pure ottoidrato, che si ottiene per precipitazione dalle soluzioni di idrato di stronzio con acqua ossigenata.

Ho ripreso ora l'esame del perossido per tentare di stabilire col calcolo del fattore di struttura la esatta posizione degli atomi nel reticolo cristallino. Tale studio non appare privo di interesse dato che di nessun perossido e di nessun altro ottoidrato (al di fuori di quello dell'idrossido di stronzio da me esaminato) è conosciuta la struttura reticolare.

Appare soprattutto interessante il poter stabilire se in un perossido i due atomi di ossigeno occupano nel reticolo posizioni equivalenti rispetto all'ione metallico e quale diametro essi posseggono. Da questo ultimo punto di vista però l'esame del perossido di stronzio ottoidrato non ha potuto fornire, per il notevole volume della cella elementare e l'incertezza dei parametri, dati così sicuri quali potrebbe invece fornire l'esame di perossidi anidri. Purtroppo però l'esame röntgenografico, eseguito col metodo delle polveri, non ci ha permesso sinora di stabilire la

(¹) G. NATTA, questa Gazzetta 58, 870 (1928); Atti III Congresso Naz. Chim. Pura, Appl., 347 (1929).

struttura di nessuno dei perossidi anidri di metalli alcalini o alcalino-terrosi, per la complessità dei fotogrammi ottenuti.

Cionondimeno dall'esame del perossido ottoidrato si sono potute determinare la posizione dell'ossigeno del perossido e con sicurezza ancora maggiore la disposizione delle molecole di acqua coordinate rispetto all'ione metallico.

ESAME COL METODO DELLE POLVERI DEL COMPOSTO $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Il perossido di stronzio ottoidrato ottenuto per precipitazione da una soluzione di idrossido di stronzio con acqua ossigenata è stato pressato su piastra di porcellana e tenuto breve tempo in essiccatore a cloruro di calcio. L'analisi ha fornito un rapporto tra ossigeno attivo e stronzio leggermente superiore al teorico e precisamente di 1,06. I fotogrammi, ottenuti col metodo delle polveri, sono stati eseguiti con anticatodo di ferro e di rame ed il preparato è stato, per evitare l'alterazione, mantenuto durante l'esame in tubetto di carta bakelizzata. Praticamente tutte le numerose linee dei fotogrammi si ordinano nel diagramma di Hull nel sistema tetragonale per un rapporto assiale $c/a=0,88$. Non si ordinano una linea media debole (corrispondente ad un $d=3,795$), una debole ($d=2,953$) ed una debolissima ($d=2,572$).

I risultati del calcolo di un fotogramma ottenuto con anticatodo di ferro sono raccolti nella tabella I.

Risulta un lato a della cella elementare di 6,32 Å, una altezza c di 5,56 Å. Il volume della cella elementare risulta $222 \cdot 10^{-24}$ cc. Ammettendo che la cella elementare contenga una molecola $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, si calcola una densità di 1,96.

Il volume molecolare del perossido risulta così un poco minore e la densità un poco maggiore di quella dell'idrossido di stronzio ottoidrato, che come abbiamo già visto possiede costanti reticolari abbastanza vicine. Le costanti röntgenografiche dei due composti sono raccolte nella seguente tabellina:

	a	c	c/a	v	d
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. .	6,41	5,80	0,906	238	1,84
$\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. . .	6,31	5,56	0,88	222	1,96

Questa contrazione del volume molecolare era prevedibile in quanto l'ossidrile occupa un volume nei reticoli di circa $16 \cdot 10^{-24}$ cc. ⁽²⁾, mentre l'ione ossigeno bivalente occupa un volume un poco minore (circa $12 \cdot 10^{-24}$ cc.) ed un volume ancora più piccolo possiede l'atomo di ossigeno neutro.

DISCUSSIONE DEL GRUPPO SPAZIALE E DELLA STRUTTURA DEL PEROSSIDO DI STRONZIO OTTOIDRATO.

Mentre per l'idrossido di stronzio ottoidrato si erano potuti esaminare anche fotogrammi di Laue e del cristallo rotante, per determinare la struttura del perossido ottoidrato possiamo basarci solo sui fotogrammi delle polveri. Pur presentando una determinazione di struttura basata solo su questo metodo maggiori incertezze, riteniamo che in questo caso particolare, dato che la cella elementare contiene una sola molecola, i risultati ottenuti siano sufficientemente attendibili.

Tra i numerosi gruppi spaziali possibili possiamo fare una prima importante limitazione osservando che nessun tipo di faccie manca nei fotogrammi. L'assenza di riflessioni corrispondenti alle faccie (200) e (120) mentre sono presenti le (100), (001), (110), (101), (111), (201) si deve attribuire solo a casuali bassi valori del fattore di struttura ed alla scarsa sensibilità del metodo delle polveri.

Risultano allora ancora possibili i seguenti gruppi spaziali: D_4' , C_4v' , Bd' , C_4h' , D_4h' .

Osserviamo subito che mentre per il gruppo spaziale D_4h' la posizione delle otto molecole di acqua presenta 2 gradi di libertà e risulta determinata da due parametri u e v , per gli altri gruppi spaziali la posizione degli 8 punti equivalenti presenta tre gradi di libertà e dipende perciò da tre parametri.

Abbiamo perciò in un primo tempo limitato le ricerche di struttura al gruppo spaziale D_4h' . Avendo trovato sufficiente accordo tra intensità calcolate e sperimentali per particolari ed attendibili valori del parametro abbiamo ritenuto superfluo l'esame delle altre possibilità di struttura, corrispondenti agli altri gruppi spaziali, che, per la varietà dei parametri, sarebbe risultato d'altronde laboriosissimo.

Secondo il gruppo spaziale D_4h' appaiono le seguenti possibilità: per l'ione Sr^{++} (0 0 0), per i due atomi di ossigeno del perossido:

a)	$\frac{1}{2}$	0	0;	0	$\frac{1}{2}$	0
b)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$;	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
c)	0	0	u ;	0	0	$\bar{u}$
d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	u ;	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\bar{u}$

(2) G. NATTA, loc. cit.

Sono inoltre possibili, supponendo i due atomi di ossigeno non equivalenti, le posizioni:

$$\begin{array}{llll}
 e) & 0 & 0 & \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \\
 f) & 0 & 0 & \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0 \\
 g) & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0; \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}
 \end{array}$$

Per gli otto atomi di ossigeno delle molecole di acqua di cristallizzazione, supposti equivalenti, sono possibili le seguenti posizioni:

$$\begin{array}{llll}
 A) & u & u & v; \quad \bar{u} & u & v; \quad u & \bar{u} & v; \quad \bar{u} & \bar{u} & v; \\
 & \bar{u} & \bar{u} & \bar{v}; \quad u & \bar{u} & \bar{v}; \quad \bar{u} & u & \bar{v}; \quad u & u & \bar{v}. \\
 B) & u & 0 & v; \quad 0 & u & v; \quad \bar{u} & 0 & v; \quad 0 & \bar{u} & v; \\
 & \bar{u} & 0 & \bar{v}; \quad 0 & \bar{u} & \bar{v}; \quad u & 0 & \bar{v}; \quad 0 & u & \bar{v}. \\
 C) & u & \frac{1}{2} & v; \quad \frac{1}{2} & u & v; \quad \bar{u} & \frac{1}{2} & v; \quad \frac{1}{2} & \bar{u} & v; \\
 & \bar{u} & \frac{1}{2} & \bar{v}; \quad \frac{1}{2} & \bar{u} & \bar{v}; \quad u & \frac{1}{2} & \bar{v}; \quad \frac{1}{2} & u & \bar{v}. \\
 D) & u & v & 0; \quad \bar{v} & u & 0; \quad v & u & 0; \quad u & \bar{v} & 0; \\
 & \bar{u} & \bar{v} & 0; \quad v & \bar{u} & 0; \quad \bar{v} & \bar{u} & 0; \quad \bar{u} & v & 0. \\
 E) & u & v & \frac{1}{2}; \quad \bar{v} & u & \frac{1}{2}; \quad v & u & \frac{1}{2}; \quad u & \bar{v} & \frac{1}{2}; \\
 & \bar{u} & \bar{v} & \frac{1}{2}; \quad v & \bar{u} & \frac{1}{2}; \quad \bar{v} & \bar{u} & \frac{1}{2}; \quad \bar{u} & v & \frac{1}{2}.
 \end{array}$$

Trascuriamo l'idrogeno la cui posizione non è determinabile non influendo sulle intensità röntgenografiche.

Di fronte ad una così grande varietà di strutture possibili (anche senza tener conto di quelle che corrispondono agli altri gruppi spaziali a più bassa simmetria che ammettono 3 parametri per gli otto atomi di ossigeno dell'acqua) può sembrare eccessivamente laborioso, tenuto conto della variabilità dei parametri, e sproporzionato agli scopi, un calcolo sistematico delle intensità per tutte le strutture possibili onde giungere alla identificazione di quelle vere.

Per fortuna vengono in nostro aiuto da un lato le analogie geometriche nella forma e dimensione delle celle elementari del perossido e dell'idrossido ottoidrati, che devono corrispondere ad una analogia di struttura interna, dall'altro le dimensioni note degli ioni ossigeno e stronzio, che permettono di escludere quelle strutture, che, pur risultando possibili in base alle sole condizioni di simmetria, portano a delle pessime utilizzazioni dello spazio reticolare.

Per le otto molecole d'acqua sono così da escludersi le disposizioni D) e E) che corrispondono a distribuzioni di tutti gli otto atomi di ossi-

geno in un solo piano. Essendo il raggio dell'ione ossigeno circa eguale a 1,30-1,35 Å ⁽³⁾, si vede che anche nel caso più favorevole ($u=0,147$, $v=0,353$) non sarebbero possibili queste distribuzioni che per un raggio dell'ossigeno di 0,92 Å. Anche da un confronto sommario delle intensità calcolate per $u=0,147$ e $v=0,353$ si notano delle differenze notevoli rispetto le intensità osservate, che confermano l'inammissibilità delle disposizioni D) ed E), che corrisponderebbero rispettivamente a numeri di coordinazione 8 e 16.

La distribuzione B), che corrisponde ad un numero di coordinazione 8, appare già più verosimile delle precedenti per quanto l'utilizzazione dello spazio reticolare non risulti ottima. Dalle dimensioni dell'ione ossigeno possono solo ammettersi valori di u vicini a 0,29 e di v compresi 0,24 e 0,26. La distanza però tra ossigeno e stronzio risulta inferiore a 2,34 Å mentre dai raggi noti dei due ioni dovrebbe risultare di 2,59. Tale contrazione della somma dei raggi ionici potrebbe anche essere ammissibile. E' per questo che abbiamo effettuato il calcolo del fattore di struttura per la maggior parte delle faccie ed abbiamo paragonato le intensità calcolate con quelle osservate. Le intensità calcolate risulterebbero abbastanza soddisfacenti ammettendo per gli ossigeni del perossido la disposizione c), ma vedremo in seguito che per la disposizione A) e per adatti valori dei parametri u e v si hanno accordi migliori. Infatti secondo la struttura B), oltre che osservarsi un valore del fattore di struttura troppo basso per la linea (001) (forte), anomalia che ritroveremo anche in seguito per le altre ipotesi, si osserva un fattore di struttura troppo basso per la (202) (fortissima) e per la (114) (debole) e troppo alto per la (220) (linea medioforte) e per la (400) (debole).

L'ipotesi C), che corrisponde ad un numero di coordinazione 16, si lascia ricondurre a quella B) per una traslazione dell'origine degli assi di riferimento di $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Non risultano perciò compatibili con le note dimensioni dell'ione ossigeno che i parametri $u=0,21+\frac{1}{2}$ e $v=\frac{1}{2}+0,26$. Si può facilmente quindi calcolare i fattori di struttura ammettendo per gli 8 ossigeni dell'acqua quelli calcolati precedentemente e facendo subire all'ossigeno del perossido ed all'ione stronzio una traslazione di $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Si osservano quindi le stesse anomalie osservate per l'ipotesi B) per le faccie aventi la somma degli indici pari, per di più si ritrova un fattore di struttura fortissimo per la linea (120), che invece non compare nei fotogrammi.

Non riportiamo per brevità le intensità calcolate per le ipotesi B) e

⁽³⁾ J. A. VASASTJERNA, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I., 38, 22 (1923); G. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsges. d. Elem. Norske Vid. Akad. Oslo, VII (1926).

C), per quanto l'accordo con le intensità sperimentali sia discreto, perchè si osservano accordi ancora migliori per la ipotesi seguente.

Rimane infatti ancora da discutere la ipotesi A), che già a priori appare come la più probabile. Essa corrisponde, a parte i valori dei parametri, a quella trovata per l'idrossido di stronzio idrato. È compatibile entro un largo intervallo di u (da 0,20 a 0,30 circa) e per valori di v non troppo diversi da 0,25 con le dimensioni note dell'ione ossigeno bivalente e dell'ione stronzio. Per tale ragione abbiamo determinato il fattore di struttura per circa una quarantina di faccine del fotogramma (includendo le linee 200 e 120 che non compaiono nei fotogrammi). Non sono stati calcolati i fattori di struttura per le ultime faccine perchè risultano di scarsa utilità, date le numerose sovrapposizioni di riflessioni dovute a faccine ad indici diversi e la difficile stima delle intensità sperimentali.

Nella tabella II sono calcolate le intensità mediante la formula:

$$I = \frac{n}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \cdot a^2/c^2}} S$$

dove S è il fattore di struttura ed n è il numero dei piani cooperanti.

S è stato calcolato per diversi valori dei parametri e precisamente per valori di u compresi tra 0,20 e 0,30 e di v tra 0,20 e 0,25. Si osserva il miglior accordo tra intensità sperimentali e calcolate per $u=0,20$ e $v=0,25$. Per l'ossigeno del perossido sono state prese in considerazione nel calcolo delle intensità diverse ipotesi. I valori delle colonne 3-7 della tabella II corrispondono alla ipotesi g) secondo la quale i due atomi di ossigeno non sono equivalenti. (Nel calcolo del fattore di struttura si è tenuto come ionico ossia con 10 elettroni extranucleari l'ossigeno in posizione $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ e come neutro, ossia con 8 elettroni, quello in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$).

I valori delle colonne 8-12 sono stati calcolati secondo la ipotesi a):

$$\frac{1}{2} \quad 0 \quad 0; \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad 0$$

secondo la quale i due atomi di ossigeno del perossido sono equivalenti. Si è considerato nel calcolo del fattore di struttura che ciascuno di essi possieda un numero di elettroni extranucleari eguale a 9.

Si è scartata la ipotesi c): (0 0 u); (0 0 u), perchè dato il raggio di 1,27 per l'ione stronzio, non rimane per la somma dei diametri dei due atomi di ossigeno che uno spazio di 3,00 Å circa, a cui corrisponde un raggio dell'ossigeno di 0,75 Å, ossia di poco superiore alla metà di quello che compete all'ione ossigeno bivalente. A parte questo gli unici valori di u ammissibili maggiori di 0,35 portano a valori del fattore di struttura

per la faccia (0 0 1) molto più bassi che per le altre ipotesi, mentre questa faccia risulta forte nei fotogrammi.

L'ipotesi b) è stata scartata per la stessa ragione perchè porta a valori del fattore di struttura troppo bassi per la (001) (forte) e troppo alti per la (111) (media) e bassissimi per la (112) che appare invece forte. Analogamente è stata scartata la ipotesi b) per il basso valore del fattore di struttura per la (001) e per quello troppo alto per la (200), faccia che non appare nei fotogrammi.

L'ipotesi f) porta, per il maggior numero delle faccie, gli stessi fattori di struttura della ipotesi g); quindi le stesse argomentazioni, che porteremo per escludere la struttura g), sono estensibili a quella f), con l'aggravante che la divergenza tra intensità calcolata e quella sperimentale per le linee (100) e (001) resta per la struttura f) notevolmente peggiorata.

Dalla tabella II, in cui, come abbiamo accennato, sono paragonate le intensità calcolate con quelle sperimentali per le ipotesi a) e g) per l'ossigeno del perossido e per quella A) per l'ossigeno dell'acqua, si osserva un accordo migliore per l'ipotesi g) e per valori di u vicini a 0,20 e di v vicini a 0,25. Infatti per tali valori di u e v non si osservano per l'ipotesi g) delle anomalie rimarchevoli che per le faccie (001), (131), (303), (004), (313), (104), (231) e per il resto l'accordo è soddisfacente. Per la ipotesi a) si hanno discrepanze maggiori nella (111), (231), (120) analoghe per le (303)-(004), (313)-(104) e soprattutto notevoli per la (112) e (123), per quanto per la (001) l'accordo sia migliore che nel caso precedente.

Resterebbe perciò da preferirsi la ipotesi g) per quanto l'accordo non sia ancora perfetto, soprattutto per il basso valore del fattore di struttura della (001). Tale divergenza può solo essere ridotta se si ammettono delle posizioni dell'ossigeno del perossido molto vicine alla base. Questa condizione si verifica per l'ipotesi a), che però non soddisfa, come abbiamo visto, per altre faccie, e si può verificare per l'ultima ipotesi che dobbiamo ancora discutere ossia per l'ipotesi d): $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} u')$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{u}')$ quando si tengano per u' dei valori bassi.

Nella tabella III sono appunto calcolate le intensità per le ipotesi A) e d) per $u=0,20$, $v=0,20$ e $0,25$, $u'=0,10$, per l'ipotesi A) e g) e per quella A) e a) per $u=0,20$ e $v=0,25$.

Si ha per l'ipotesi A) e d) e per $u=0,20$, $v=0,25$, $u'=0,10$ il miglior accordo sinora riscontrato. Resta ancora un fattore di struttura un poco debole per la (001) e per la (112), ma per le restanti linee l'accordo è soddisfacente. Per valori di u' maggiori si hanno accordi peggiori: ad es. per $u=0,15-0,18$ la (112) assume un fattore di struttura eccessivamente basso ed anche la (001) peggiora.

I nostri dati sperimentali basati solo sui fotogrammi delle polveri non permettono una determinazione più accurata dei parametri. Le intensità

sperimentali indicate corrispondono alla media di due fotogrammi, uno ottenuto con anticatodo di ferro l'altro con anticatodo di rame.

RELAZIONI TRA LE STRUTTURE DEL PEROSSIDO E DELL'IDROSSIDO
DI STRONZIO OTTOIDRATO.

Dalle precedenti considerazioni risulta quindi come struttura più probabile del perossido quella rappresentata in fig. 1, corrispondente al gruppo spaziale D_4h' , ed alle seguenti posizioni dell'ossigeno dell'ossidrilite: $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} u')$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} u')$ per u' vicino a 0,10 e da quelle dell'ossigeno dell'acqua di coordinazione:

$$\begin{array}{cccc} u & u & v; & \bar{u} & u & v; & u & \bar{u} & v; & \bar{u} & \bar{u} & v \\ \bar{u} & \bar{u} & \bar{v}; & u & \bar{u} & \bar{v}; & \bar{u} & u & \bar{v}; & u & u & \bar{v} \end{array}$$

per valori di u vicini a 0,20 e di v vicini a 0,25.

Risulta da ciò che il perossido di stronzio ottoidrato non possiede soltanto una cella elementare di dimensioni analoghe a quella dell'idrossido, ma possiede pure una struttura molto simile appartenendo anch'esso allo stesso gruppo spaziale D_4h' . Le posizioni dell'ione stronzio e delle 8 molecole di acqua di cristallizzazione si corrispondono perfettamente, a parte le piccole divergenze nei valori dei parametri. Appare solo diversa la posizione dell'ossidrilite nell'idrossido rispetto a quella dell'ossigeno del perossido. Tale diversità giustifica pienamente lo spostamento del parametro u (più piccolo nel perossido che nell'idrossido).

I valori di u e di v calcolati accordano pienamente anche con le dimensioni note dell'ione ossigeno e di quello stronzio bivalente. Infatti dalle distanze minime tra atomi di ossigeno dell'acqua di cristallizzazione si calcolano dei raggi per l'ione ossigeno bivalente di 1,33 Å per l'idrossido e di 1,26 (orizzontalmente) e 1,39 (verticalmente) per il perossido. Per $u=0,21$ e $v=0,24$ si calcola in entrambi le direzioni un raggio eguale al teorico 1,32 Å.

La distanza Sr—O risulta di 3,17 per l'idrossido e di circa 2,30 Å per il perossido. Si nota una certa contrazione della distanza Sr—O, rispetto a quella che risulterebbe dalla somma dei raggi noti degli ioni. Tale contrazione, che si ritrova pure in certi ioni complessi ad es. negli esacloroplatinati, stannati, ecc. è caratteristica per essi e conferma la analogia tra idrati e complessi in genere. E' interessante notare la grande

vicinanza tra i due atomi di ossigeno del perossido. Per $u'=0,10$ tale distanza è minore di 1,20 Å, ed inferiore quindi alla somma dei raggi degli atomi di ossigeno neutri.

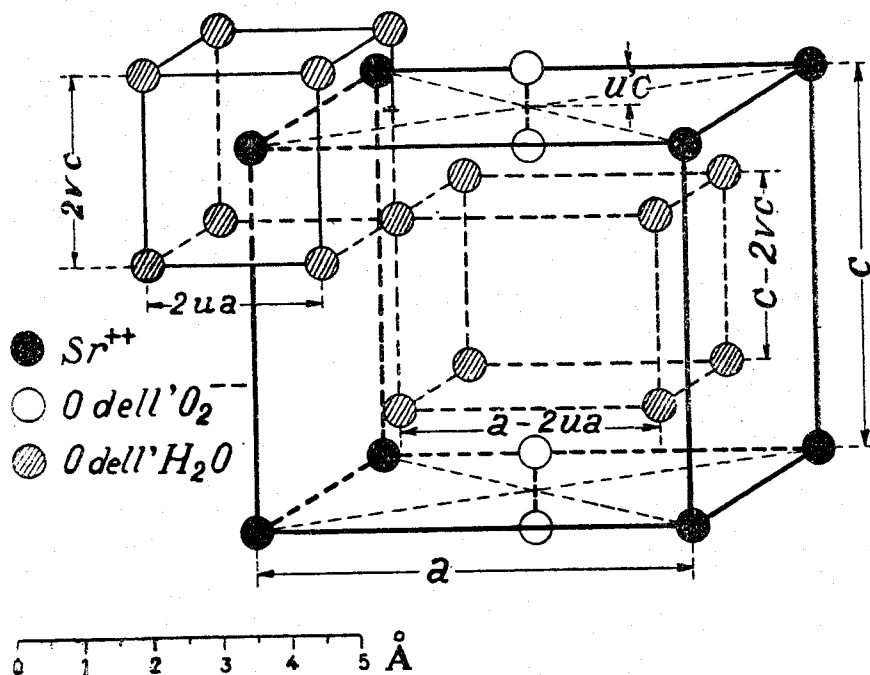


Fig. 1.

Questo forte ravvicinamento degli atomi ossigeno per formare un ione bivalente costituito da due atomi vicini riteniamo debba essere caratteristico dei perossidi. Anche per altri ioni costituiti da due atomi, come ad es. per il cianidrico, o di 3 atomi, come l'ione azotidrico, si osservano delle distanze tra i centri degli atomi costituenti l'ione negativo minori della somma dei raggi noti per i corrispondenti atomi neutri allo stato libero. Dalla distanza tra l'ossigeno del perossido e gli altri atomi ad esso vicini si osserva che l'ione bivalente O_2^{--} deve possedere dimensioni maggiori di quelle che risulterebbero dalla tangenza dei due atomi di ossigeno, ammessi sferici. L'elevato diametro dell'ione O_2^{--} , malgrado la notevole vicinanza dei due nuclei di ossigeno, si può spiegare ammettendo che i due elettroni di valenza avvolgano colle loro orbite entrambi i nuclei dei due atomi di ossigeno dell'ione O_2^{--} . Una analoga interpretazione era stata data nello studio dei cianuri per la struttura dell'ione cianogeno ⁽⁴⁾.

(4) G. NATTA e L. PASSERINI, questa Gazzetta 61, 191 (1931).

TABELLA I.

SrO₂·8H₂O Fe/ant.

sen $\theta/2$	Int.	<i>d</i>	h k l	<i>a</i>	sen $\theta/2$	Int.	<i>d</i>	h k l	<i>a</i>
0,1629	m	5,840	100	5,84	0,7173	md	1,349	{ 104 313	{ 6,27 6,28
0,1833	f	5,275	002	5,99	0,7331	d	1,320	114	6,28
0,2278	md	4,246	110	6,00	0,7652	md	1,264	{ 233 204	{ 6,27 6,28
0,2377	md	4,071	101	6,16	0,7800	md	1,240	{ (431) 124	{ (6,24) 6,28
0,2841	mf	3,405	111	6,18	0,8058	dd	1,201	{ 511 403	{ 6,27 6,30
0,2572	m	2,708	{ 002 201	{ 6,16 6,23	0,8226	d	1,176	{ 143 224	{ 6,29 6,30
0,3868	mf	2,501	{ 102 121	{ 6,22 6,27	0,8363	d	1,157	{ 304 333	{ 6,30 6,30
0,4161	f	2,325	112	6,23	0,8498	d	1,138	134	6,30
0,4372	m	2,213	220	6,26	0,8698	dd	1,112	{ 440 005	{ 6,29 6,30
0,4695	ff	2,060	{ 202 221	{ 6,24 6,28	0,8829	dd	1,096	{ 105 441	{ 6,30 6,32
0,4950	ff	1,954	{ 122 301	{ 6,23 6,27	0,8885	d	1,089	324	6,31
0,5189	md	1,864	131	6,26	0,9272	d	1,044	{ 205 503 404	{ 6,29 6,32 6,32
0,5276	dd	1,834	003	6,25	0,9338	d	1,036	{ 432 215 601	{ 6,32 6,32 6,33
0,5530	mf	1,749	{ 103 320	{ 6,26 6,30	0,9402	d	1,029	{ 513 414	{ 6,31 6,31
0,5593	dd	1,730	222	6,27					
0,5714	d	1,693	113	6,25					
0,5797	dd	1,669	{ 302 231	{ 6,28 6,30					
0,6136	d	1,576	400	6,30					
0,6294	f	1,537	{ 123 410	{ 6,27 6,33					
0,6979	md	1,386	{ 004 303	{ 6,30 6,30					

TABELLA II.

h k l	Int. osser- vata	$J = \frac{n}{\sqrt{Q}} \sum_1^n N_s e^{-2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$									
		Ipotesi g					Ipotesi a				
		$u=0.20$ $v=0.25$	$u=0.20$ $v=0.25$	$u=0.25$ $v=0.20$	$u=0.30$ $v=0.20$	$u=0.30$ $v=0.25$	$u=0.20$ $v=0.20$	$u=0.20$ $v=0.25$	$u=0.25$ $v=0.20$	$u=0.30$ $v=0.20$	$u=0.30$ $v=0.25$
100	m	171	171	72	27	27	242	171	144	45	45
001	f	111	67	111	111	67	140	95	140	139	95
101	md	220	190	180	139	190	230	180	190	150	180
110	md	174	174	153	174	175	72	72	51	72	72
111	mf	178	154	154	178	154	90	79	79	90	79
200	—	26	26	52	21	97	26	26	52	21	97
120	—	7	7	64	136	136	57	57	129	207	200
201	mf	62	132	46	62	132	118	187	102	118	187
002		11	23	11	11	21	11	23	11	11	21
121	mf	177	217	217	256	217	190	230	230	269	230
102		72	22	58	122	136	14	36	115	179	194
112	f	143	138	161	143	139	35	30	54	35	34
220	m	111	111	189	150	150	111	111	189	150	150
202	ff	256	314	314	281	314	256	314	314	281	314
221		147	105	165	142	105	184	142	206	184	142
122	ff	173	190	90	9	10	262	291	181	99	80
301		40	90	90	140	90	40	90	90	140	90
131	md	132	162	162	132	162	56	86	86	56	86
003	dd	16	22	22	15	22	6	32	32	6	32
320	mf	157	157	40	77	77	157	157	40	77	77
103		31	77	77	122	77	5	41	41	85	41
222	dd	26	47	32	26	26	26	47	32	26	26
113	d	69	82	82	69	82	26	39	39	25	39
231	dd	211	143	144	75	143	85	152	152	83	152
400	dd	79	79	134	79	79	79	79	134	79	79
123	f	196	139	133	70	139	133	71	71	7	71
004	md	35	59	35	35	59	35	59	35	35	59
303		157	63	65	29	67	156	63	63	29	63
313	md	179	124	124	179	124	117	62	62	118	62
104		89	146	62	36	22	151	208	124	132	43
114	dd	95	104	91	132	104	34	43	30	72	43
204	md	55	192	47	55	17	48	192	47	55	17
233		32	116	116	252	116	26	58	58	194	58
124	md	37	7	57	37	177	94	51	114	94	120
431		93	132	112	112	112	93	113	112	132	112

TABELLA III.

h k l	Intensità osservata	Intensità calcolata			
		Ipotesi A e d		Ipotesi A e g	Ipotesi A e a
		u = 0.20 v = 0.25 u = 0.10	u = 0.20 v = 0.20 u = 0.10	u = 0.20 v = 0.25	u = 0.20 v = 0.20
100	m	242	242	171	171
001	f	89	133	67	95
101	md	114	154	190	180
110	md	123	123	174	72
111	mf	205	214	154	79
200	—	22	22	26	26
120	—	7	7	7	57
201	mf	175	105	132	187
002		11	38	23	23
121	mf	138	98	217	230
102		18	33	22	36
112	f	110	106	138	30
220	m	111	111	111	111
300	—	61	61	61	38
202	ff	282	248	314	314
221		132	174	105	142
(130)	ff	91	91	91	4
122		252	232	190	291
301		54	4	90	90
131	md	245	213	162	86
003	dd	18	20	22	32
320	mf	157	157	157	157
103		128	49	77	41
222	dd	37	1	47	47
113	d	66	53	82	39
231	dd	91	158	147	152
400	dd	79	79	79	79
123	f	163	224	139	71
410		49	49	49	84
330	d	101	101	101	67
401	d	97	112	84	119
004	md	48	20	59	59
303		74	82	63	63
313	md	105	160	124	62
104		159	200	146	208
114	dd	49	40	104	43
204	md	69	3	192	192
233		134	46	116	54
124	md	98	140	7	51
431		68	48	132	112

RIASSUNTO.

Dall'esame röntgenografico col metodo delle polveri risulta che il perossido di stronzio ottoidrato $\text{SrO}_2(8\text{H}_2\text{O})$ cristallizza nel sistema tetragonale con un rapporto assiale $c/a=0,88$.

La cella elementare, contenente una sola molecola, ha le seguenti dimensioni: $a=6,32 \text{ \AA}$, $c=5,56 \text{ \AA}$.

Il perossido di stronzio ottoidrato, analogamente all'idrossido pure ottoidrato, appartiene al gruppo spaziale D_4h' . La sua struttura risulta definita dalle seguenti coordinate: per l'ione Sr^{++} (000); per l'ossigeno del perossido:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{2} u', \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{u}'$$

per gli ioni O^{--} dell'acqua di cristallizzazione:

$$u \ u \ v; \ \bar{u} \ u \ v; \ u \ \bar{u} \ v; \ \bar{u} \ \bar{u} \ v; \ \bar{u} \ \bar{u} \ \bar{v}; \ u \ \bar{u} \ \bar{v}; \ \bar{u} \ u \ \bar{v}; \ u \ u \ \bar{v};$$

corrispondenti ad un numero di coordinazione 8 rispetto al catione coordinante.

I migliori accordi tra l'intensità calcolate e quelle sperimentali si hanno per valori dei parametri vicini ai seguenti: $u'=0,10$; $u=0,20$; $v=0,25$.

Dalle tangenze degli atomi di ossigeno delle 8 molecole di acqua coordinate allo stesso ione metallico si conferma un raggio dell'ione ossigeno bivalente di circa $1,30 \text{ \AA}$. I nuclei dei due atomi di ossigeno dell'ione O_2^{--} del perossido risultano invece fortemente avvicinati, più di quanto corrisponderebbe al diametro dell'atomo neutro di ossigeno, analogamente a quanto era stato osservato per altri ioni composti, quali il CN^- ⁽⁵⁾.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Gennaio 1932-X.

(5) G. NATTA e L. PASSERINI, loc. cit.