

NATTA G.

Struttura e polimorfismo
degli acidi alogenidrici

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 63. FASC. VI.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

1933-XI

NATTA G. — Struttura e polimorfismo degli acidi alogenidrici.

In alcuni lavori, pubblicati negli anni 1930 e 1931 ⁽¹⁾, avevo dimostrato che l'acido bromidrico possiede, come il cloridrico, oltre ad una modificazione a bassa simmetria anche una modificazione cubica con struttura faccìe-centrate, mentre l'acido iodidrico possiede solo una modificazione tetragonale. Avevamo inoltre trovato che il Kripto e lo Xenò solidi hanno entrambi, come l'argo, una struttura cubica faccìe-centrate ⁽²⁾ e che i gas

⁽¹⁾ G. NATTA, *Nature*, *126*, 97 (1930); *127*, 235 (1931). *Memorie della Reale Accademia d'Italia. Classe Scienze Fisiche e Matem. e Natur.*, vol. II (1931).

⁽²⁾ G. NATTA e A. NASINI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* *11*, 1009 (1930); A. NASINI e G. NATTA, *Rend. Accad. Lincei*, *12*, 141 (1930).

nobili presentano nel loro reticolo cristallino raggi atomici identici a quelli delle molecole degli acidi alogenidrici solidi, aventi eguale peso molecolare.

Avevo poi attribuito il notevole diametro apparente dell'ione alogeno negli acidi alogenidrici, che è leggermente maggiore di quello degli ioni alogeno nei reticoli degli alogenuri, alla penetrazione del nucleo dell'idrogeno nei gusci elettronici più esterni dell'ione alogeno.

Solo più tardi e precisamente nel Febbraio del 1932 è apparso un lavoro di B. Ruhemann e F. Simon ⁽³⁾ sopra la struttura cristallina del Kripto, dello Xenon, dell'acido bromidrico e dell'acido iodidrico. Da questo lavoro risulterebbe che detti autori non conoscevano i nostri lavori pubblicati nei Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei e nelle Memorie dell'Accademia d'Italia, nel 1930 e 1931, sebbene i primi fossero stati già recensiti ⁽⁴⁾.

R. e S. non citano che le nostre comunicazioni preliminari ⁽⁵⁾.

Per quanto riguarda il Kripto e lo Xenon i risultati di Ruhemann e Simon concordano per il tipo di struttura con quelli che avevo pubblicato due anni prima con A. Nasini, e differiscono soltanto nella grandezza della costante reticolare. Le differenze tra i nostri ed i loro risultati raggiungono i $-0,07 \text{ \AA}$ per il Kripto ed i $+ 0,08 \text{ \AA}$ per lo Xenon, differenze che non si possono attribuire esclusivamente alle differenti temperature delle misure, per quanto a tali temperature i coefficienti di dilatazione termica siano eccezionalmente alti.

Gli apparecchi da noi usati, come pure la purezza dei gas adoperati (99,9 %) furono controllati accuratamente ed i fotogrammi furono eseguiti in doppio, trovando valori concordanti. Perciò le differenze osservate tra i dati nostri e quelli di Ruhemann e Simon non appaiono chiariti. Su questo argomento riferirò prossimamente con A. Nasini, se le nostre esperienze di controllo, che abbiamo in corso, dovessero portare a dei valori delle costanti che differiscano da quelli già da noi pubblicati.

In questa nota desidero soltanto riferire su alcune altre notevoli divergenze tra i miei lavori e quelli di Ruhemann e Simon e precisamente sulla struttura degli acidi alogenidrici.

In questo campo non solo ho pienamente confermato i risultati precedentemente ottenuti, per quanto riguarda la struttura cubica dell'acido bromidrico, di cui i detti autori negano l'esistenza, ma ho anche potuto ora determinare la struttura delle modificazioni rombiche dell'acido clo-

⁽³⁾ Zeitschr. f. Phys. Chem. Abt. II, 15, 389 (1932).

⁽⁴⁾ Chem. Zentr. 1, 1235 (1931).

⁽⁵⁾ G. NATTA e A. NASINI, Nature, 125, 457, 889 (1930).

ridrico e bromidrico, la cui determinazione detti autori avevano tentato senza successo.

Per quanto riguarda l'acido iodidrico, io avevo in una prima comunicazione preliminare ⁽⁶⁾ data una struttura cubica faccine centrate, ma in una successiva nota, inviata poco dopo al *Nature*, avevo rettificato i primi risultati e avevo trovato per l'acido iodidrico una struttura tetragonale faccine centrate con un rapporto assiale vicino ad 1,08 ⁽⁷⁾.

Nel lavoro integrale pubblicato nelle Memorie della R. Accademia d'Italia avevo discusso questa struttura e precisato un rapporto assiale di 1,075.

Tutto questo avvenne prima della pubblicazione di Ruhemann e Simon. Appare quindi del tutto inutile la discussione di questi autori contro il mio primo dato preliminare, che io avevo già precedentemente corretto.

ACIDO BROMIDRICO: MODIFICAZIONE CUBICA.

Sebbene avessi già pubblicato sul « *Nature* » che l'acido bromidrico possiede una modificazione cubica a circa 100° ass. ed una modificazione a più bassa simmetria a temperatura più bassa, Ruhemann e Simon negano l'esistenza della modificazione cubica e affermano che i miei dati (che tra l'altro dicono di conoscere solo attraverso una breve comunicazione preliminare) sono dovuti al fatto, che io ho dato troppo poco valore alle linee più interne dei fotogrammi ⁽⁸⁾.

Devesi notare che già prima della mia pubblicazione era stato ammesso, in base a ricerche termiche, che l'acido bromidrico possiede tre punti di trasformazione, uno a circa 90° ass. un altro a circa 113° ed un terzo a circa 117° ⁽⁹⁾. Ruhemann e Simon hanno eseguito, nell'intervallo di temperature compreso tra questi limiti, dei fotogrammi solo ad una temperatura appena 3° più alta di quella del più basso punto di trasformazione.

In base a quest'unico dato negano l'esistenza della modificazione cubica dell'acido bromidrico.

⁽⁶⁾ G. NATTA, *Nature*, 126, 97 (1930).

⁽⁷⁾ G. NATTA, *Nature*, 127, 235 (1931); Memorie della Reale Accad. d'Italia, Classe Scienze Fis. Mat. e Nat. vol. II (1931).

⁽⁸⁾ B. RUHEMANN e F. SIMON, *Zeitschr. f. Physik, Chem. Abt. II*, 15, 389 (1932).

⁽⁹⁾ W. F. GIAUQUE und. R. WIEBE, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2193 (1928); H. L. JOHNSTON e W. F. GIAUQUE, *Am. Chem. Soc.* 15, 1441 (1929).

Già dal nostro lavoro, pubblicato nel Giugno 1931 sulle Memorie della R. Accademia d'Italia (loc. cit.), risulta invece che tutte le linee di un mio fotogramma si possono ordinare, senza difficoltà e senza eccezione, nel sistema cubico. Nella seguente tabella sono riportati i risultati del calcolo di tale fotogramma e si vede che anche le linee più interne corrispondono tutte a riflessioni α e β di una struttura cubica faccìe centrate. Il lato della cella a (per Θ tendenti a 180°) risulta 5,76 Å. Le intensità calcolate concordano bene con le sperimentali. Data la semplicità e la chiarezza del fotogramma non poteva restare alcun dubbio sull'esistenza della modificazione cubica dell'acido bromidrico.

TABELLA I.

HBr. — MODIFICAZIONE CUBICA. Fe/ant.

Preparato di forte spessore — (Raffreddato con O₂ liq.)

sen $\theta/2$	Intens. sp.	d	h K l	a	J. calc.
0,2685	d	3,265	1 1 1(β)	5,65	—
0,2952	f	3,277	1 1 1(α)	5,67	267
0,3090	dd	2,836	2 0 0(β)	5,67	—
0,3416	mf	2,836	2 0 0(α)	5,68	150
0,4358	dd	2,012	2 2 0(β)	5,70	—
0,4822	f	2,006	2 2 0(α)	5,67	150
0,5138	d	2,706	1 1 3(β)	5,66	—
0,5628	ff	1,718	1 1 3(α)	5,70	218
0,5879	m	1,645	2 2 2	5,70	67
0,7382	f	1,310	3 3 1	5,71	126
0,7575	f	1,276	2 4 0	5,71	120
0,8280	mf	1,168	2 2 4	5,72	100
0,8753	mf	1,105	{ 5 1 1 3 3 3 }	5,74	{ 89 30 }
0,9490	dd	1,018	4 4 0	5,36	38

L'acido bromidrico fu allora ottenuto per azione dell'acido solforico su bromuro potassico a freddo e, dopo ulteriore raffreddamento con miscela frigorifera per allontanare il bromo e l'anidride solforosa eventualmente presenti, convogliato in un recipiente di vetro secco nel quale era intro-

dotto il capillare di vetro riempito con ossigeno liquido. Ottenuto uno strato di spessore sufficiente di acido bromidrico solido, il capillare veniva portato immediatamente nella camera per il fotogramma, che prima era stata seccata accuratamente con anidride fosforica. L'apparecchio allora

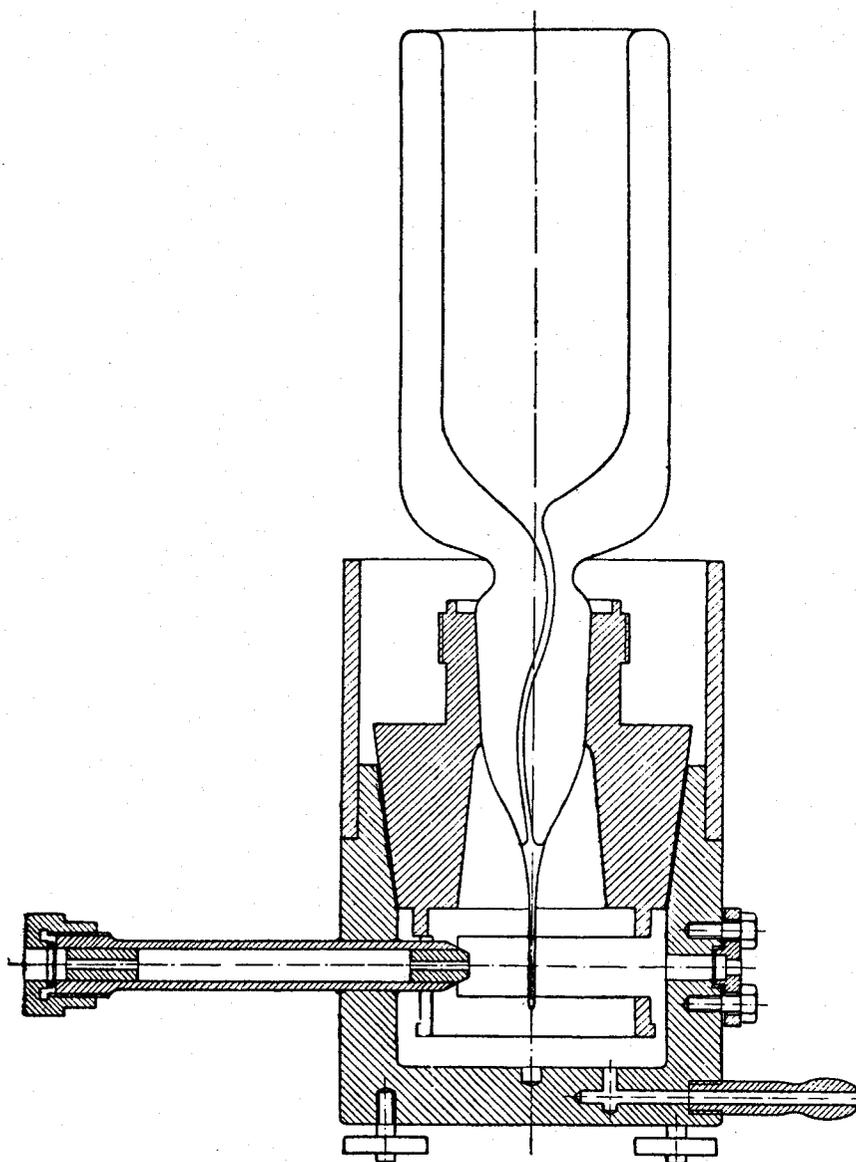


Fig. 1. - Camera usata per l'esame degli acidi alogenidrici coi raggi X col metodo delle polveri.

impiegato per l'esecuzione del fotogramma delle polveri a bassa temperatura è già stato descritto in una mia precedente pubblicazione ⁽¹⁰⁾.

L'esattezza della camera è stata controllata con fotogrammi di cloruro sodico, mentre la centratura del capillare risultava assicurata da un giunto

⁽¹⁰⁾ G. NATTA, Rend. Accad. Lincei, II, (6^a), 679 (1930).

conico tra la camera metallica ed un cono di vetro smerigliato, facente parte del recipiente di Dewar al quale è fissato il capillare.

Essendo la camera piena di azoto a temperatura poco minore di quella ambiente, ed essendo piccolo il diametro interno del capillare, così la temperatura dello strato superficiale del preparato risultava alquanto più alta di quella interna del liquido bollente (in questo caso ossigeno liquido).

Io avevo allora ammesso che la temperatura della sostanza fosse circa 100° ass., ossia una dozzina di gradi più alta di quella dell'ossigeno bollente.

Probabilmente però la temperatura era ancora più alta, forse sui $110-115^{\circ}$ ass., o per una insufficiente alimentazione con ossigeno liquido del capillare o perchè il preparato era risultato incidentalmente di notevole spessore. Questa ipotesi è confermata dallo stesso esame del fotogramma, che denota dei valori notevolmente bassi della costante reticolare calcolata per le linee corrispondenti a piccoli angoli di riflessione. Ciò si deve attribuire ad un diametro del preparato notevolmente alto.

Dopo che lessi i lavori di Ruhemann e Simon, ho ripetuto i fotogrammi dell'acido bromidrico per controllare i miei primi risultati. Ho così eseguito una serie di ricerche (12 fotogrammi) tra le temperature dell'azoto e del metano liquidi. Ho usato ora una nuova camera per l'esecuzione dei fotogrammi delle polveri a basse temperature (fig. 1). Essa è costruita nello stesso principio di quella usata da me precedentemente ma permette una più sicura tenuta.

Usando come liquido raffreddante il metano e molto piccoli spessori del preparato sul capillare (0,1 — 0,2 mm.), ho potuto ottenere ancora due chiari fotogrammi che contenevano solo le linee corrispondenti alle riflessioni α e β dovute alla modificazione cubica dell'acido bromidrico. Non vi è nei fotogrammi che una linea che non lasci ordinare secondo tale ipotesi di struttura cubica faccie-centrate.

Se però lo spessore sul capillare è più grande e perciò la temperatura della superficie esterna del preparato più alta, appaiono allora dei fotogrammi più complicati, che non consentono di trovare sui diagrammi di Hull per il tetragonale o per l'esagonale nessun accordo soddisfacente.

La tabella II contiene il calcolo del migliore fotogramma dell'acido bromidrico solido ottenuto ad una temperatura di pochi gradi superiore a quella di ebollizione del metano. Per quest'ultimo fotogramma l'acido bromidrico fu preparato per reazione tra bromuro potassico e acido metafosforico e purificato con lo stesso metodo che ha impiegato R. e S.

La costante reticolare risulta $5,78 \text{ \AA}$ e perciò un poco più alta di quella che io prima avevo calcolata raffreddando con ossigeno liquido ed usando molto forti spessori del preparato.

TABELLA II.

HBr. — MODIFICAZIONE CUBICA.
Fe/ant. T=115-120° ass.

$\text{sen } \theta/2$	J sp.	d	K	h k l	a	J calc.												
0,2617	d	3,337	β	1 1 1	(5,780)	—												
0,2897	f	3,337	α	1 1 1	5,780	267												
0,3352	mf	2,886	>	2 0 0	5,772	157												
0,4253	dd	2,052	β	2 2 0	(5,802)	—												
0,4527	d	2,137	—	—	—	—												
0,4729	mf	2,044	α	2 2 0	5,781	150												
0,5200	dd	1,679	β	2 2 2	(5,817)	—												
0,5544	f	1,744	α	3 1 1	5,784	218												
0,5795	d	1,669	>	2 2 2	5,783	67												
0,6670	dd	1,450	>	4 0 0	5,800	38												
0,7294	m	1,326	>	3 3 1	5,780	126												
0,7489	md	1,292	>	4 0 2	5,778	120												
0,8217	d	1,177	>	4 2 2	5,767	100												
0,8698	md	1,112	>	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">3 3 3</td> <td style="border: none;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">}</td> <td style="border: none;">5 1 1</td> <td style="border: none;">}</td> </tr> </table>	}	3 3 3	}	}	5 1 1	}	5,778	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">38</td> <td style="border: none;">}</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">{</td> <td style="border: none;">89</td> <td style="border: none;">}</td> </tr> </table>	{	38	}	{	89	}
}	3 3 3	}																
}	5 1 1	}																
{	38	}																
{	89	}																

Questi risultati dimostrano che l'acido bromidrico cubico possiede un campo di esistenza molto piccolo, compreso entro pochi gradi. Probabilmente la modificazione cubica è stabile soltanto tra le due più alte temperature di trasformazione osservate coi metodi termici (cioè tra 111-115° e 115-119°).

Un quarto fotogramma alla temperatura di trasformazione inferiore è stato ottenuto in presenza di cloruro sodico come sostanza di controllo per correggere gli errori dovuti al dispositivo sperimentale. Sul capillare raffreddato, sul quale aderiva precedentemente un esile strato di polvere di cloruro sodico, è stato fatto condensare un esilissimo strato di acido bromidrico, in modo che sullo stesso fotogramma potessero comparire le linee del cloruro sodico e dell'acido bromidrico.

La contrazione della costante del cloruro sodico con la temperatura è stata calcolata da un altro fotogramma nel quale le linee del cloruro sodico ottenute alla temperatura ordinaria e quelle ottenute alla temperatura dell'aria liquida sono risultate sovrapposte sulla stessa film.

La contrazione termica del cloruro sodico è a bassa temperatura molto piccola in confronto a quella degli acidi alogenidrici. Nell'intervallo di temperatura da + 20 a - 175 la costante della cella elementare è variata solo di 0,03 Å.

La costante reticolare corretta dell'acido bromidrico cubico così determinata in presenza di cloruro di sodio è risultata di $5,76 + 0,1$ Å.

I risultati di Ruhemann e Simon che negano l'esistenza della modificazione cubica dell'acido bromidrico si devono attribuire ad una scelta non appropriata della temperatura alla quale hanno eseguito i loro fotogrammi.

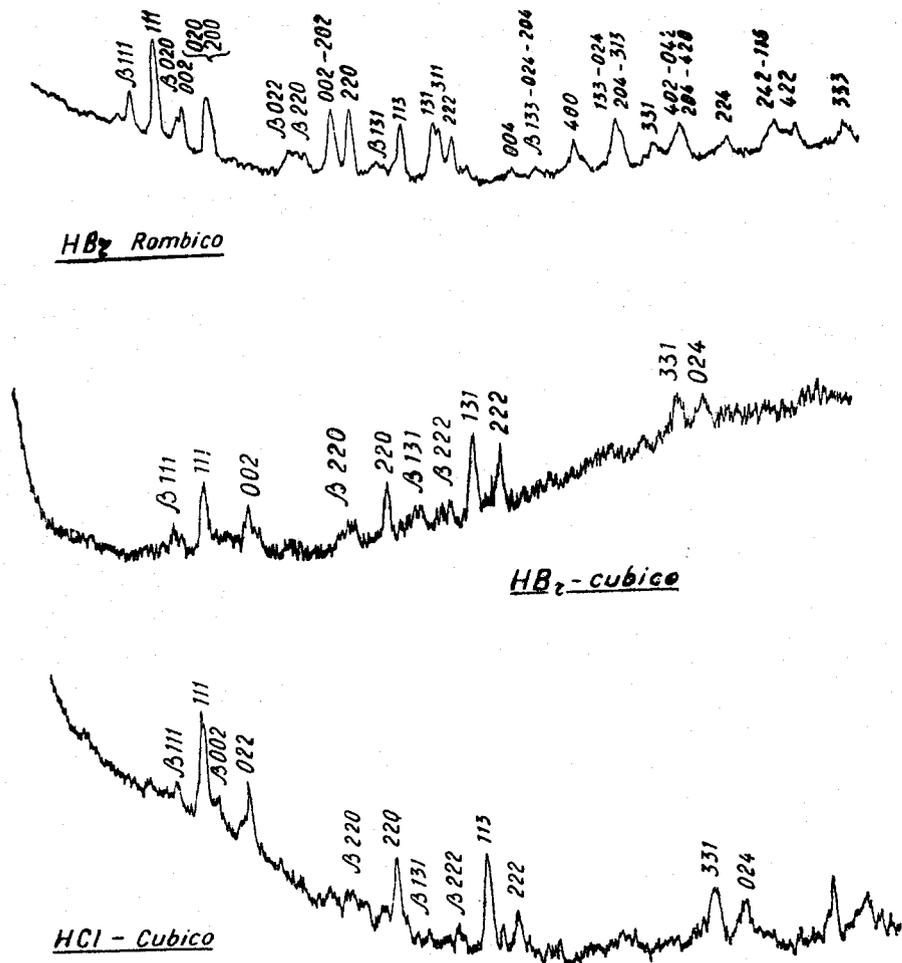


Fig. 2. - Microfotometrie dei fotogrammi delle due modificazioni dell'acido bromidrico e di quella cubica dell'acido cloridrico.

In diversi casi ho osservato la presenza contemporanea sui fotogrammi delle linee delle due modificazioni dell'acido bromidrico. Ciò avviene a temperature vicine a quella di trasformazione e può essere attribuito ad incostanza della temperatura del preparato per una irregolare ebollizione del liquido raffreddante nell'interno del capillare.

ACIDO BROMIDRICO : MODIFICAZIONE ROMBICA.

Se nell'esame dell'acido bromidrico col precedente dispositivo il preparato è raffreddato con aria liquida o con azoto liquido, invece che con metano liquido, si hanno allora sui fotogrammi solo le linee della modificazione stabile a bassa temperatura.

Malgrado la notevole complessità di tali fotogrammi sono riuscito ad ordinarne tutte le linee dopo numerosi tentativi fatti nella previsione che la modificazione a bassa simmetria dell'acido bromidrico debba presentare analogie con quella tetragonale dell'acido iodidrico.

Infatti ho potuto ordinare tutte le linee della modificazione dell'acido bromidrico nel sistema rombico per rapporti assiali $a : b : c = 0,985 : 1 : 1,075$, molto vicini quindi a quelli dell'acido iodidrico tetragonale ($c/a = 1,075$).

In fig. 2 è rappresentata la microfotometria, ottenuta con un microfotometro di Kipp e Zonen, di un fotogramma della modificazione rombica dell'acido bromidrico, che è paragonata a quelle delle modificazioni cubiche dell'acido bromidrico e dell'acido cloridrico.

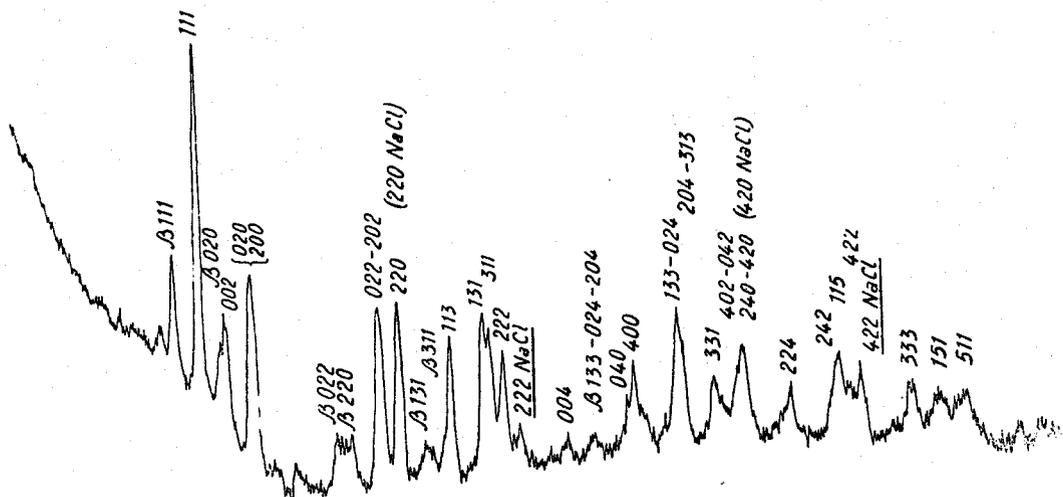


Fig. 3. - Microfotometria della modificazione rombica dell'acido bromidrico.

Una seconda microfotometria della modificazione rombica dell'acido bromidrico è rappresentata in fig. 3. Si vede chiaramente la separazione delle linee (131) e (311), mentre la piccola differenza tra le distanze reticolari dei piani (020) e (022) non provoca che un aumento della larghezza della linea.

Da un fotogramma eseguito in presenza di cloruro sodico, come sostanza di controllo, ho calcolato le seguenti costanti reticolari:

$$a = 5,555 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 5,640 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 6,063 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

TABELLA III.

HBr. — MODIFICAZIONE ROMBICA : $a : b : c = 0,985 : 1 : 1,075$.

Fotogramma eseguito in presenza di NaCl. Fe/ant. T. = 100 ass.

sen $\theta/2$	J	d	K	h k l	b	J calc.
0,2694	m	2,253	β	1 1 1	5,537	—
0,2952	ff	3,277	α	1 1 1	5,577	277
0,3145	dd	2,787	β	0 2 0	5,574	—
0,3215	m	3,008	α	0 0 2	5,595	58
0,3445	f	2,807	»	0 2 0	5,614	50
0,3488		2,772		2 0 0	5,628	49
0,4265	md	2,055	β	0 2 2	5,613	—
0,4431	md	1,977	»	2 2 0	5,633	—
0,4682	ff	2,065	α	0 2 2	5,642	54
0,4720		2,053		2 0 2	5,653	53
0,4878	ff	1,982	»	2 2 0	5,634	49
				(2 2 0 NaCl)	—	—
0,5125	dd	1,710	β	1 3 1	5,646	—
0,5187	dd	1,691	»	3 1 1	5,645	—
0,5360	f	1,804	α	1 1 3	5,653	82
0,5640	f	1,715	»	1 3 1	5,660	73
0,5699	f	1,697	»	3 1 1	5,664	72
0,5820	f	1,662	»	2 2 2	5,658	69
0,5960	d	1,623	»	(2 2 2 NaCl)	—	—
0,6350	d	1,523	»	0 0 4	5,667	14
0,6561	d	1,336	β	0 2 4	5,643	—
				»	2 0 4	5,663
0,6862	md	1,409	α	0 4 0	5,636	12
0,6946		1,392		»	(4 0 0 NaCl)	—
			»	4 0 0	5,653	12
			»	1 3 3	5,661	45
0,7212	ff	1,341	»	0 2 4	5,664	22
				»	2 0 4	5,683
0,7242	(f)	1,335	»	3 1 3	5,674	44
0,7460	mf	1,296	»	3 3 1	5,670	42
0,7640	f	1,266	»	4 0 2	5,657	20
0,7670		1,261		2 4 0	5,658	20
0,7688		1,258		(4 2 0 NaCl)	—	—
0,7708		1,255		4 2 0	5,680	20
0,8008	m	1,208	»	2 2 4	5,660	36
0,8307	f	1,164	»	2 4 2	5,654	34
			»	1 1 5	5,662	34
0,8370	md	1,155	»	4 2 2	5,657	33
0,8440	mf	1,146	»	(4 2 2 NaCl)	—	—
0,8717	m	1,109	»	3 3 3	5,662	30
0,8871	m	1,090	»	1 5 1	5,654	30
0,8988	m	1,076	»	5 1 1	5,657	29

Questi valori sono un poco minori di quelli che risultano dal calcolo diretto (vedi tabella III) perchè si è introdotta una correzione di 0,02 Å per correggere le inesattezze del dispositivo sperimentale. Questa correzione è stata fatta ammettendo, come risulta dai nostri dati sperimentali, che il cloruro sodico possenga a 100° assoluti una costante di 5.595 Å.

Il volume della cella elementare della modificazione rombica dell'acido bromidrico ha un volume di 190 Å e la densità calcolata risulta 2.81, leggermente minore della densità della modificazione cubica.

Tutte le linee dei fotogrammi ad indici o tutti pari o tutti dispari rispondono alla condizione di una struttura a faccine centrate. La presenza delle riflessioni di 2° ordine delle faccine (100) (010) e (001) limita le strutture possibili ai gruppi spaziali C_2^{18} , V^7 , V_h^{23} .

Le intensità sperimentali dei fotogrammi corrispondono molto bene a quelle che si possono calcolare per una struttura di ioni o di molecole, supposto che gli ioni Br o le molecole HBr occupino nel reticolo le posizioni:

$$(0\ 0\ 0) \quad \left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right) \quad \left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) \quad \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$$

che sono le stesse della modificazione cubica. I gruppi spaziali possibili si riducono allora a: V^7 o V_h^{23} .

Risulta da ciò che a temperatura elevata la forma esterna del reticolo per la elevata agitazione termica e quindi per la maggiore distanza tra i centri degli atomi è meno influenzata dalla disimmetria interna dell'ione o della molecola e consente quindi una elevata simmetria del cristallo. A temperatura bassa invece compare una forma a minore simmetria che può in certo qual modo rispecchiare la dissimmetria interna della molecola.

ACIDO CLORIDRICO: MODIFICAZIONE CUBICA.

I valori della costante reticolare della modificazione cubica dell'acido cloridrico determinati prima da Simon ⁽¹¹⁾ ed in seguito da me ⁽¹²⁾ differiscono sensibilmente (5,54 Å a -168° secondo Simon e 5,435 Å a -175° secondo le mie misure). La differenza che raggiunge 0,1 Å non può attribuirsi ad un mio errore nell'apprezzamento della temperatura, perchè il mio valore è più basso di quello trovato da Simon e perchè l'acido cloridrico si trasforma al di sotto di -175° nella modificazione a bassa simmetria.

⁽¹¹⁾ SIMON e CL. v. SIMON, Zeitschr. f. Phys. 12, 168 (1922).

⁽¹²⁾ G. NATTA, Memorie della R. Accad. d'Italia. Classe Scienze Fis., Mat. e Natur. vol. II (1931).

Per determinare con maggiore esattezza la costante reticolare dell'acido cloridrico ho eseguito ora un altro fotogramma in presenza di cloruro sodico. Per brevità non riporto il calcolo completo del fotogramma ma soltanto i valori di a che risultano per le ultime linee.

TABELLA IV.

Valori di a calcolati in base ad un fotogramma eseguito in presenza di NaCl.

h k l	a corretto
1 1 3	5,473
2 2 2	5,466
4 2 0	5,457
2 2 4	5,464
5 1 1-333	5,469
	Media 5,466 \pm 0,008

Il valore corretto della costante reticolare dell'acido cloridrico calcolata da tale fotogramma, nel quale erano contemporaneamente presenti le linee del salgemma, risulta di 5,46 Å a -170° , ammesso che la costante reticolare del cloruro sodico sia a tale temperatura 5,95 Å. Il volume della cella elementare dell'acido cloridrico risulta 1,628, la densità 1,48. Il valore ora determinato di 5,46 Å è in buon accordo con quello da me indicato precedentemente, ma differisce sempre notevolmente da quello dato da Simon.

Per spiegare questa differenza si deve ritenere che la temperatura alla quale si trovava il preparato nell'esperienza di Simon fosse in realtà molto più alta di quanto questi aveva ritenuto.

ACIDO CLORIDRICO: MODIFICAZIONE ROMBICA.

Come è noto la modificazione dell'acido cloridrico stabile a bassa temperatura possiede una bassa simmetria. Sebbene il calcolo dei fotogrammi delle polveri in tali casi presenti notevoli difficoltà, io ho potuto determinare anche la struttura di questa modificazione dopo vari tentativi, iniziati nella previsione di un isomorfismo con la forma stabile a bassa temperatura dell'acido bromidrico.

Ho potuto così ordinare tutte le linee dei fotogrammi nel sistema rombico per rapporti assiali $a:b:c=0,94:1:1,075$. L'accordo nel valore calcolato per la costante reticolare per le diverse linee è ottimo. La presenza solo di linee aventi indici o tutti pari o tutti dispari e la presenza di tutte le riflessioni prevedibili corrispondenti a bassi valori degli indici conferma l'esattezza della mia ipotesi.

TABELLA V.

HCl. — MODIFICAZIONE ROMBICA: $a:b:c=0,94:1:1,075$.
 Fe/ant. — T. = 95° ass.

sen $\theta/2$	J	d	h k l	a	J calc.
0,3145	ff	3,075	1 1 1	5,318	268
0,5393	d	2,850	0 0 2	5,303	58
0,3625	d	2,668	0 2 0	5,336	50
0,3860	md	2,505	2 0 0	5,330	44
0,4964	d	1,948	0 2 2	5,320	54
0,5127	d	1,886	2 0 2	5,324	50
0,5312	d	1,820	2 2 0	5,317	47
0,5713	mf	1,692	1 1 3	5,329	81
0,6019	m	1,607	1 3 1	5,329	73
0,6293	mf	1,536	{ 2 2 2 3 1 1	5,320 5,334	62 62
0,6737	dd	1,435	0 0 4	5,340	14
0,7718	md	1,253	{ 1 3 3 4 0 0	5,303 5,333	45 11
0,8023	d	1,205	0 4 2	5,316	21
0,8125	d	1,190	3 3 1	5,329	40
0,8390	d	1,152	4 0 2	5,337	19
0,8513	d	1,136	{ 4 2 0 (2 2 4)	5,341 (5,372)	18 36
0,8804	d	1,098	1 1 5	5,350	34
0,8860	d	1,091	2 4 2	5,343	33
0,9138	dd	1,058	4 2 2	5,350	31
0,9388	d	1,030	1 5 1	5,351	30

Una ulteriore conferma risulta dal calcolo della densità e dal confronto della variazione del rapporto assiale col variare del peso molecolare dell'acido alogenidrico.

$a:b:c$

HCl	. . .	rombico	0,94:1:1,075
HBr	. . .	rombico	0,985:1:1,075
HJ	. . .	tetragonale	1:1:1,075

Le costanti reticolari dell'acido cloridrico rombico a 95° ass. risultano $a=5.03$, $b=5,35$, $c=5,71 \pm 0,02$ Å. Il volume della cella elementare $154,7 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità, supposto che la cella contenga 4 molecole risulta 1,55, leggermente più alta di quella della modificazione cubica.

La struttura, come per l'acido bromidrico, è a faccie centrate. Il gruppo spaziale è analogamente V^7 o V_h^{23} .

Le intensità calcolate concordano bene con quelle sperimentali.

RIASSUNTO.

1) La esistenza della modificazione cubica a faccie centrate dell'acido bromidrico solido, che già prima era stata da me sostenuta e che in seguito fu negata da Ruhemann e Simon, risulta ora confermata con certezza. Tale modificazione possiede soltanto un piccolissimo campo di esistenza, compreso probabilmente entro i due più alti punti di trasformazione che Giauque e Wiebe avevano osservati mediante l'analisi termica. La costante reticolare dell'acido bromidrico cubico è risultata compresa a seconda della temperatura tra 5,76-5,78 Å. La cella contiene 4 molecole, ha un volume di 191-193 Å ed un reticolo faccie centrate. La densità risulta 2,76-2,80. Il valore a corretto determinato in presenza di cloruro sodico, come sostanza di confronto, è risultato alla temperatura inferiore di trasformazione 5,76 Å.

2) La modificazione dell'acido bromidrico stabile a bassa temperatura (inferiore a 100° ass.) possiede una simmetria rombica con rapporti assiali $a:b:c=0,985:1:1,075$ molto vicini a quello tetragonale dell'acido iodidrico ($c/a=1,075$).

Le costanti della cella elementare, contenente 4 molecole, risultano: $a=5,555$, $b=5,64$, $c=6,063 \pm 0,01$.

Il volume $V=190 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità: 2,81. La struttura risulta faccie centrate: Il gruppo spaziale: V^7 oppure V_h^{23} .

3) La costante reticolare dell'acido cloridrico cubico (stabile sopra 98° ass.) determinata in presenza di cloruro sodico come sostanza di confronto, risulta a 100° ass. eguale 5,46 Å, ossia 0,08 Å minore di quella trovata da Simon. Il volume della cella elementare risulta $V=162,8 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità: 1,48.

4) La modificazione dell'acido cloridrico stabile a bassa temperatura (sotto i 98° ass.) possiede una struttura rombica, faccie centrate, con rapporti assiali $a:b:c=0,94:1:1,075$.

Le costanti reticolari a circa 95° ass. risultano: $a=5,03$, $b=5,35$, $c=5,71 \pm 0,02$ Å.

La cella contiene 4 molecole, ha un volume di $154,7 \cdot 10^{-24}$ cc., una densità 1,55.

Presenta, come l'acido bromidrico, una struttura faccine centrate: Gruppo spaziale: V^7 oppure V_h^{23} .

Milano. — Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico. 22 Maggio 1933-XI.
