

NATTA GIULIO E RIGAMONTI ROLANDO

**Struttura cristallina e simmetria
molecolare dell'acqua ossigenata solida**

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 66. FASC. XI.

R O M A

1936 - xv

NATTA Giulio e RIGAMONTI Rolando. — Struttura cristallina e simmetria molecolare dell'acqua ossigenata solida.

La forma della molecola dell'acqua ossigenata non è ancora nota con certezza. I lavori con gli spettri di Raman ⁽¹⁾; il calcolo dell'energia interna ⁽²⁾, ed il momento molecolare ⁽³⁾ permettono solo di far ritenere più probabile una forma asimmetrica con gli atomi di idrogeno non contenuti in uno stesso piano con gli atomi di ossigeno.

Allo scopo di portare nuovi elementi sperimentali alla determinazione della struttura molecolare dell'acqua ossigenata abbiamo intrapreso già alcuni anni or sono lo studio della struttura cristallina dell' H_2O_2 solida con l'esame delle interferenze coi raggi X. La difficoltà di interpretare teoricamente le intensità delle singole interferenze con un modello di struttura attendibile ci aveva sinora trattenuti dal pubblicare i nostri risultati sperimentali.

Nel frattempo è comparso un lavoro di F. Fehér e F. Klötzer ⁽⁴⁾, nel quale vengono determinate le costanti reticolari della cella elementare dell'acqua ossigenata senza però fare nessuna deduzione sulla struttura possibile.

Riteniamo perciò interessante rendere note le nostre ricerche, che oltre a confermare i dati di Fehér e Klötzer per quanto riguarda la struttura reticolare dell' H_2O_2 pura, aggiungono qualche ulteriore dato sul sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ e discutono le possibili costituzioni molecolari dell'acqua ossigenata solida.

⁽¹⁾ S. VENKATESWARAN, *Nature*, 127, 406 (1931); *Phylos. Magazine*, 15, 236 (1933); A. SIMON, S. FEHÉR, *Ztsch. f. Elektrochemie*, 41, 290 (1935).

⁽²⁾ W. G. PENNEY, G. B. B. M. SUTERLAND, *Faraday Soc. Discussion on Dipole Moments*, Oxford 1934; *Journ. Chem. Phys.*, 2, 492 (1934).

⁽³⁾ E. P. LINTON, O. MAAS, *Canadian Journ. Research*, 7, 81 (1932).

⁽⁴⁾ F. FEHÉR, F. KLÖTZER, *Ztsch. f. Elektrochemie*, 41, 850 (1935).

DETERMINAZIONE ROENTGENOGRAFICA DELLE COSTANTI RETICOLARI.

L'apparecchiatura usata per lo studio della struttura reticolare a bassa temperatura è quello già descritto precedentemente e applicato per lo studio di molte altre sostanze che sono gassose o liquide alla temperatura ordinaria ⁽⁵⁾.

Si è usata, come materiale di partenza, dell'acqua ossigenata al 30 %, che è stata concentrata per evaporazione nel vuoto a temperatura ordinaria. Il raffreddamento del capillare di vetro su cui si faceva solidificare la sostanza in esame era ottenuto con aria liquida.

Sono stati esaminati prodotti delle concentrazioni 82 % e 90 % in H_2O_2 ed un prodotto al 48 % (circa $H_2O_2 \cdot 2H_2O$).

I fotogrammi dei prodotti all'82 ed al 90 % presentano la massima parte delle linee con analoga intensità ed eguali distanze reticolari. Il numero delle linee ordinabili nel sistema tetragonale secondo un rapporto assiale di circa 2 è maggiore nel fotogramma al 90 % ed è pure maggiore la loro intensità, mentre nel fotogramma all'82 % aumenta il numero delle linee non ordinabili. Alcune di queste sembrano corrispondere a quelle più intense del fotogramma del composto $H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Le costanti reticolari e la intensità delle linee dovute al composto H_2O_2 nei fotogrammi al 82 e 90 % corrispondono esattamente a quelle date da Fehér e Klötzer per l' H_2O_2 al 100 %. Si deduce che l'acqua ossigenata non dà soluzioni solide nè con l'acqua, nè con il composto $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ed inoltre viene confermata l'esistenza di un composto $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ avente un proprio caratteristico reticolo cristallino. Probabilmente la struttura del composto, non determinabile con il solo metodo delle polveri, possiede una bassa simmetria.

Nella tabella I sono raccolti i risultati del calcolo dei fotogrammi esaminati. E' anche riportato un fotogramma di ghiaccio per confronto.

Le costanti trovate $a = 4,02$. $c = 8,02$ Å. (limite medio per $\theta = 180^\circ$ dei valori a calcolati in base alle singole interferenze) concordano perfettamente con quelle date da Fehér e Klötzer. La densità risulta 1,73 per 4 molecole nella cella elementare.

ANALISI DELLA STRUTTURA MOLECOLARE.

Dall'esame dei fotogrammi si rileva l'assenza delle linee (h00) e (00l) per h ed l dispari; inoltre la (00l) compare solo in quarto ordine. Tutte le altre linee sono presenti. In base a ciò e tenuto presente anche che l'assenza delle (h00) e (00l) in ordine dispari può esser dovuta a particolari disposizioni degli atomi nell'interno della cella, che le rende de-

⁽⁵⁾ G. NATTA, Rend. Accad. Lincei, 11, [6], 679 (1930).

bolissime e visibili solo con tempi di posa lunghissimi, i gruppi spaziali ammissibili sono numerosi (6) e più precisamente:

$$S_4^1, C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4; C_{4h}^1, C_{4h}^2, D_{2d}^1, D_{2d}^3, D_{2d}^5; C_{4v}^1; D_4^1, D_4^2, D_4^3, D_4^4; \\ D_4^5, D_4^6, D_4^7, D_4^8; D_{4h}^1.$$

Scartate subito alcune ipotesi troppo sempliciste e che implicherebbero d'altra parte la scomparsa di ulteriori linee, ci siamo soffermati sulle seguenti disposizioni, alle quali si possono ricondurre la maggior parte dei gruppi spaziali sopra esposti.

I) Gruppi spaziali D_4^2 e D_4^6 :

$$\begin{array}{llll} x, x, 0 & \bar{x}, \bar{x}, 0 & 1/2 - x, 1/2 + x, 1/2 & 1/2 + x, 1/2 - x, 1/2 \\ x, x, z & \bar{x}, \bar{x}, z & 1/2 - x, 1/2 + x, 1/2 + z & 1/2 + x, 1/2 - x, 1/2 + z \end{array}$$

II) Gruppi spaziali D_4^4 e D_4^8 :

$$\begin{array}{llll} x, x, 0 & \bar{x}, \bar{x}, 1/2 & 1/2 - x, 1/2 + x, 3/4 & 1/2 + x, 1/2 - x, 1/4 \\ x, x, z & \bar{x}, \bar{x}, 1/2 + z & 1/2 - x, 1/2 + x, 3/4 + z & 1/2 + x, 1/2 - x, 1/4 + z \end{array}$$

III) Gruppi spaziali D_4^4 e D_4^8 :

$$\begin{array}{llll} x, x, 0 & \bar{x}, \bar{x}, 1/2 & 1/2 - x, 1/2 + x, 3/4 & 1/2 + x, 1/2 - x, 1/4 \\ y, y, 0 & \bar{y}, \bar{y}, 1/2 & 1/2 - y, 1/2 + y, 3/4 & 1/2 + y, 1/2 - y, 1/4 \end{array}$$

IV) Gruppi spaziali D_{2d}^3 e D_{2d}^1 :

$$\begin{array}{llll} x, x, z & \bar{x}, \bar{x}, z & 1/2 - x, 1/2 + x, \bar{z} & 1/2 + x, 1/2 - \bar{z} \\ x, x, z_1 & \bar{x}, \bar{x}, z_1 & 1/2 - x, 1/2 + x, \bar{z}_1 & 1/2 + x, 1/2 - \bar{z}_1 \end{array}$$

V) Gruppo spaziale C_4^3 :

$$\begin{array}{llll} x, y, 0 & \bar{x}, \bar{y}, 0 & 1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 & 1/2 + y, 1/2 - x, 1/2 \\ x, y, z & \bar{x}, \bar{y}, z & 1/2 - y, 1/2 + x, 1/2 + z & 1/2 + y, 1/2 - x, 1/2 + z \end{array}$$

VI) Gruppi spaziali C_4^2 e C_4^4 :

$$\begin{array}{llll} x, y, 0 & \bar{x}, \bar{y}, 1/2 & 1/2 - y, 1/2 + x, 3/4 & 1/2 + y, 1/2 - x, 1/4 \\ x, y, z & \bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z & 1/2 - y, 1/2 + x, 3/4 + z & 1/2 + y, 1/2 - x, 1/4 + z \end{array}$$

VII) Gruppo spaziale S_4^1 :

$$\begin{array}{llll} x, y, z & \bar{x}, \bar{y}, z & 1/2 - y, 1/2 + x, \bar{z} & 1/2 + y, 1/2 - x, \bar{z} \\ x, y, z_1 & \bar{x}, \bar{y}, z_1 & 1/2 - y, 1/2 + x, \bar{z}_1 & 1/2 + y, 1/2 - x, \bar{z}_1 \end{array}$$

Gli altri gruppi spaziali sono stati esclusi per ragioni steriche, poichè implicavano la presenza di quattro atomi di ossigeno sullo stesso piano.

(6) Per tutte le considerazioni seguenti ci siamo serviti dell'edizione: Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Ed. Gebrüder Borntraeger, Berlino 1935.

In tutte queste ipotesi l'asse della molecola H_2O_2 risulta parallela all'asse z della cella elementare. Queste varie ipotesi di struttura della cella elementare sono rappresentate per maggior chiarezza, in pianta ed alzato, nelle fig. 1 *a-g*.

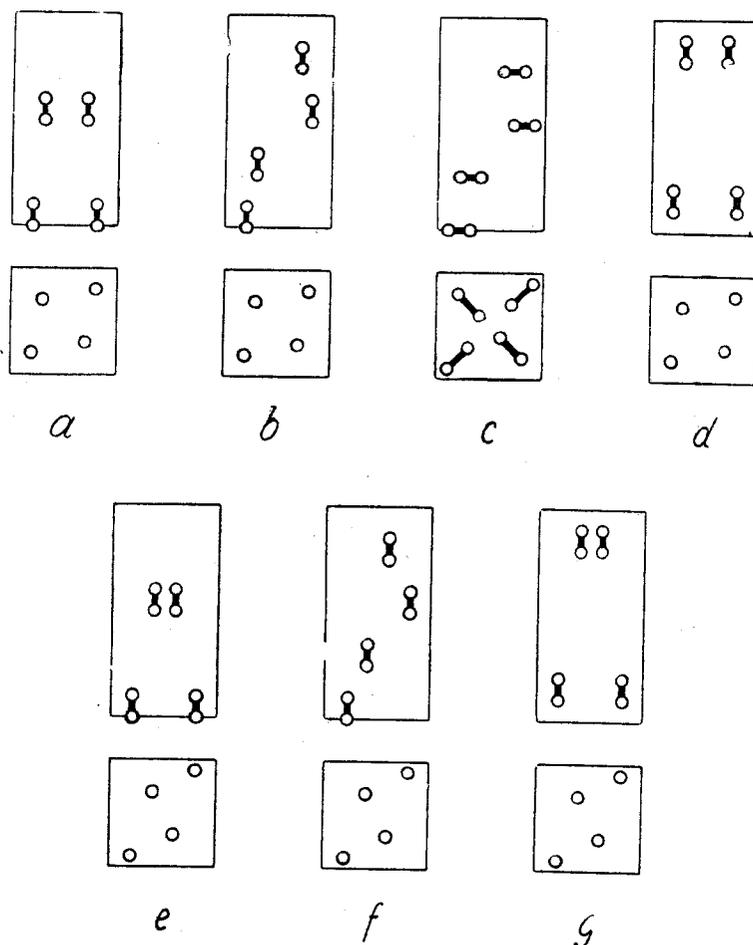


FIG. 1. — Proiezioni schematiche della cella elementare secondo i diversi tipi di struttura discussi.

Abbiamo eseguito il calcolo del fattore di struttura per tutti questi casi; non si è mai però raggiunto un accordo tra i valori calcolati e le intensità sperimentali osservate; il disaccordo si mostrava molte volte nettissimo fin dall'esame delle prime linee.

Parte dei risultati sono stati rappresentati nei grafici delle figg. 2, 3 e 4 nei quali è riportato l'andamento del fattore di struttura col variare di uno dei parametri. L'intensità delle riflessioni $(110 + 102)$, che nel fotogramma Debye coincidono, è stato posto sempre uguale nei casi considerati. Le linee grosse verticali rappresentano le intensità sperimentali apprezzate.

Si vede dai grafici la forte discordanza tra i valori sperimentali e quelli calcolati. Non è stata presa in esame la forma I^a per la quale dovrebbe scomparire la riflessione (102) , che invece dal fotogramma di cristallo unico pubblicato da Fehér e Klötzer risulta molto intensa. Per la stessa ragione viene scartata nella forma III^a

una struttura con la distanza O—O tra gli atomi di ossigeno della stessa molecola prossima a 2,8 Å; nella forma II^a una struttura con la distanza O—O prossima a 2 Å e nella forma IV^a una struttura pure con la distanza O—O di circa 2 Å.

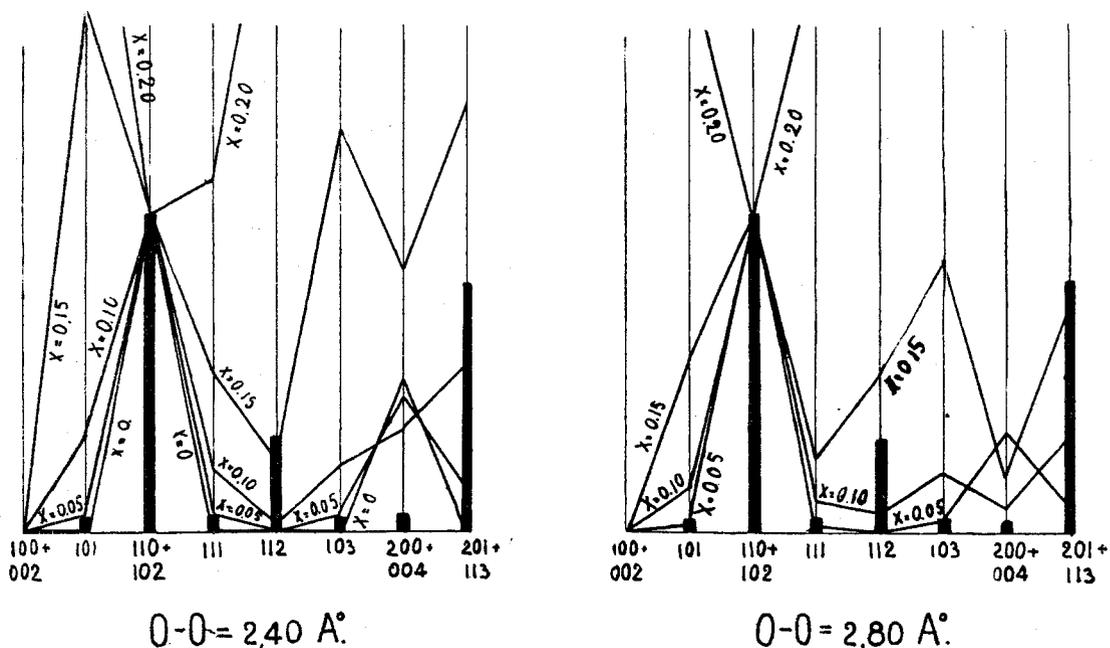


FIG. 2. — Confronto tra intensità sperimentali e calcolate per l'ipotesi II (fig. 1-b).

Per la forma IV^a non si è riportato nessun grafico perchè, per le varie ipotesi considerate (ad es. $z = 0,10$; $z_1 = 0,45$), il valore calcolato per la riflessione (102)

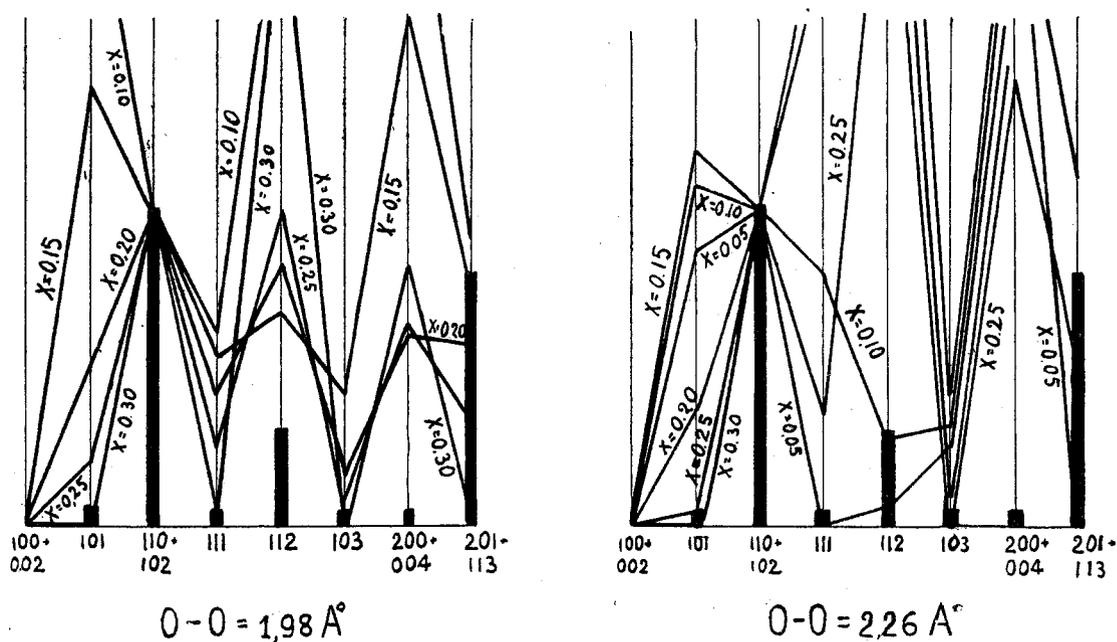


FIG. 3. — Confronto tra intensità sperimentali e calcolate per l'ipotesi III (fig. 1-c).

rimane sempre troppo piccolo e quello per la riflessione (002) troppo grande rispetto a quello delle (110+102). Pure perchè (102) viene ad avere un valore troppo basso non si sono riportati i risultati relativi alla forma V^a.

Non è stata presa in esame la forma VII^a poiché risultava troppo poco diversa dalla forma IV^a per poter lasciare intravedere dei risultati migliori.

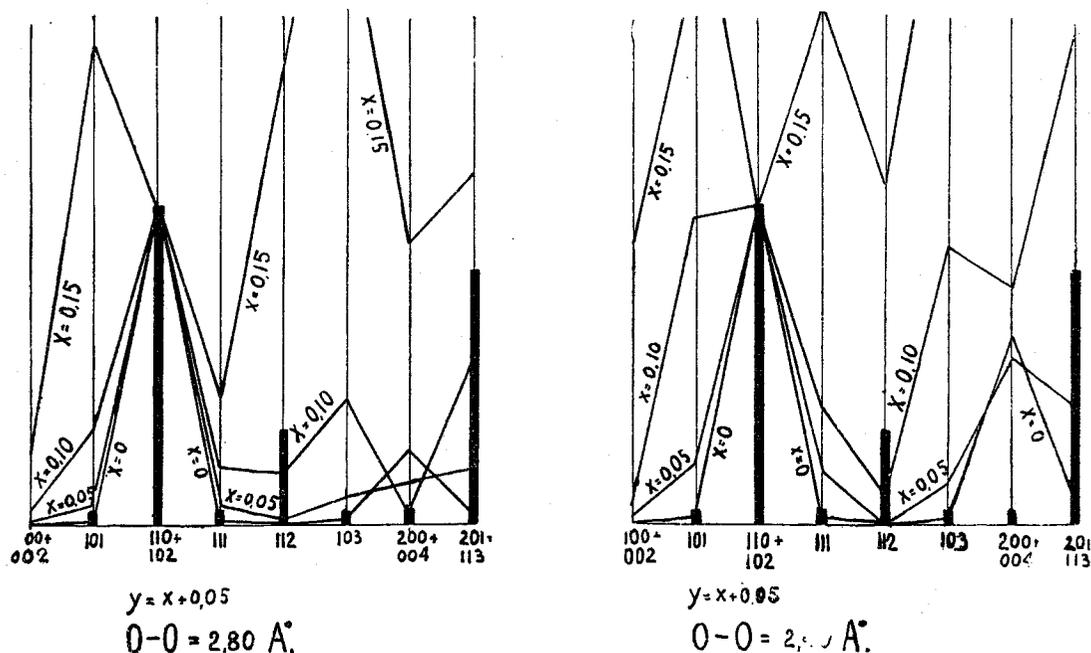


FIG. 4.

Da questi risultati deriva l'impossibilità di una struttura coll'asse della molecola H_2O_2 parallelo all'asse z della cella elementare, a meno che questa sia pseudotetragonale, in realtà rombica, con il rapporto b/a molto prossimo od eguale all'unità. Un esame eseguito secondo questa ipotesi, limitato al solo confronto delle riflessioni relative al piano basale, ha però dimostrato l'impossibilità anche di questa ipotesi. Pertanto la struttura più probabile sarebbe quella con la molecola H_2O_2 inclinata rispetto all'asse z della cella elementare. La complessità e l'incertezza dei calcoli per una tale struttura, aumentate dal fatto che non è nota la distanza tra i due atomi di ossigeno, ci ha fatto desistere dal proseguire nell'indagine.

SIMMETRIA DELLA MOLECOLA H_2O_2 .

Induzioni interessanti circa la forma della molecola H_2O_2 si possono però trarre dagli elementi di simmetria della cella elementare.

La simmetria della molecola H_2O_2 , infatti, può essere varia; essa è segnata, secondo la notazione di Schoenflies, nella fig. 5 per le varie con-

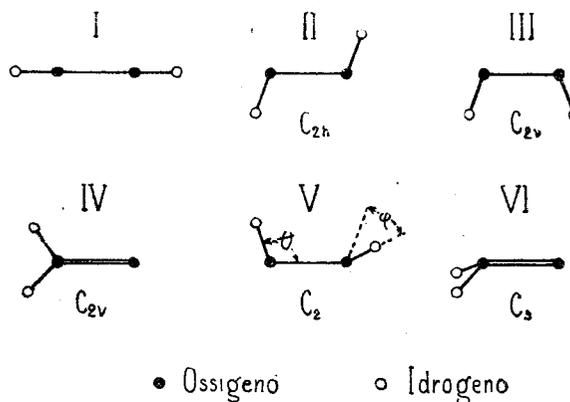


FIG. 5.

figurazioni spaziali possibili di tale molecola. La forma I^a viene senza altro scartata per note ragioni stereochimiche relative all'angolo delle valenze dell'ossigeno. Una discussione sulla forma più probabile, secondo le misure di paracoro e di momento elettrico, riassunta da Simon e Fehér (7), mostra come più probabile la forma V^a a simmetria C₂ (e non C₁ come vorrebbero Simon e Fehér), nella quale i due ossidrili sono ruotati attorno all'asse O—O di un angolo di circa 90°. Anche l'effetto Raman, secondo Simon e Fehér, porterebbe ad ammettere come più probabile tale struttura; però vi è sempre qualche possibilità relativa alla forma IV^a. Una forma da nessuno ancora considerata e che potrebbe essere presa in considerazione, è quella VI^a nella quale, a differenza della forma IV^a, il piano H—O—H non comprende il legame O=O. Tale struttura che implica un legame di tipo semipolare:



appare però poco attendibile in base a considerazioni di carattere puramente chimico esaminando il diverso comportamento del legame tra gli atomi dell'acqua ossigenata e quello degli altri composti tipicamente semipolari.

A seconda del gruppo spaziale ricavabile dai fotogrammi si possono evidentemente trarre delle deduzioni sulla maggior probabilità di una forma piuttosto che dell'altra, per lo meno allo stato solido.

Consideriamo anzitutto l'ipotesi di una struttura molecolare della cella dell'H₂O₂ e vediamo, per la disposizione di quattro molecole nei gruppi spaziali presi in esame più sopra, la simmetria ammessa dalle molecole stesse. La possibile distribuzione delle varie forme è data dalla tabella II. Se consideriamo ora come gruppi a sè stanti (Punktinsein) non più la molecola intera, ma gli ossidrili o gli stessi atomi, restringiamo ancora le varie possibilità.

Per la forma II^a sia gli ossidrili che gli atomi posseggono simmetria C_s; si dovrebbero pertanto avere nella cella (8+8) C_s, eventualmente (4+4+4+4) C_s. Quest'ultima disposizione è possibile per i gruppi C¹_{4h} e C²_{4h}; però gli atomi verrebbero a trovarsi solo su due piani a quota 0 e 1/2 con evidenti impossibilità steriche. Resta pertanto scartata una simile forma.

Anche nella forma III^a sia gli ossidrili che i singoli atomi posseggono simmetria C_s; una disposizione (4+4+4+4) C_s è ammessa dai gruppi D¹_{2d}, D³_{2d}, D⁵_{2d}, C²_{4v}; la disposizione (8+8) C_s è possibile per il gruppo D¹_{4h}.

Nella forma IV^a possiamo distinguere i gruppi $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = \text{ed} = \text{O}$ oppure considerare a sè i singoli atomi; nel primo caso entrambi i gruppi hanno simmetria C_{2v}; nel secondo si devono avere le disposizioni (4+4) C_{2v} relativa agli atomi di ossigeno, (4+4) C_s relativa agli atomi di idrogeno. La disposizione (4+4) C_{2v} per i gruppi segnati nella tabella II è però ammissibile solo con una disposizione delle molecole coll'asse di simmetria binario parallelo all'asse z della cella elementare: tale disposizione è però scartata dal calcolo del fattore di struttura, come si è detto precedentemente. Anche questa forma resta pertanto eliminata.

(7) Loc. cit.

Nella forma IV^a sia gli ossidrili che i singoli atomi hanno simmetria C_1 . Pertanto tutti i gruppi spaziali dati dalla tabella II risultano possibili: i gruppi S^1_4 , C^1_4 , C^3_4 con la disposizione $(4+4+4+4)C_1$, gli altri con $(8+8)C_1$.

Nella forma VI^a infine quali gruppi a sè si possono considerare ancora $H_2O=$ e $=O$, entrambi con simmetria C_s , o i singoli atomi: $(4+4)C_s$ per gli atomi di ossigeno, $8C_1$ per quelli di idrogeno. La configurazione $(4+4)C_s$ è possibile per tutti i gruppi citati nella tabella II. Però per i gruppi C^1_{4h} e C^2_{4h} darebbe luogo ad una disposizione di due molecole giacenti nel piano basale e due nel piano a quota $1/2$, con impossibilità sterica evidente. I gruppi possibili con questa forma sarebbero solo C^1_{4v} , D^1_{2d} , D^3_{2d} , D^5_{2d} .

Le uniche tre forme in conclusione possibili sarebbero le forme III^a, V^a e VI^a. Per quanto riguarda le altre il calcolo del fattore di struttura e l'esame della simmetria cristallografica porterebbero ad escludere la possibilità.

Sarebbe interessante poter definire quale delle tre forme sia la più probabile in base ad altre proprietà. Purtroppo ciò non è tutt'ora possibile con sicurezza. Però la maggior probabilità è da assegnarsi alla forma V^a. Infatti la forma III^a viene esclusa sia dal calcolo dell'energia interna ⁽⁸⁾ che dal calcolo del momento elettrico; in base al valore dato da Linton e Maas per l'acqua, in diossano, si ricava per la forma III^a $\mu = 3,12 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. mentre il valore sperimentale è $\mu = 2,13 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

La forma VI^a viene invece esclusa dallo spettro Raman, poichè non si riscontra in esso la linea relativa al doppio legame $O=O$; d'altra parte considerazioni chimiche, già esposte precedentemente escludono la possibilità di una struttura a legame semipolare. Per la forma V^a invece propenderebbero, come si è già detto in principio, sia il calcolo dell'energia interna, sia lo spettro Raman, sia il calcolo del momento elettrico, che sarebbe, secondo Sutherland e Penney, circa $2 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. ($2,20 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. ammettendo $\theta = 110^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$); il valore sperimentale è, come si è detto, $\mu = 2,13 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.

Una preferenza per la formula V^a va accordata anche per ragioni röntgenografiche. Infatti l'assenza delle riflessioni (200) e (004) relative ad una distanza reticolare di 2 Å. circa, è ben spiccata: ciò fu da noi trascurato in principio per considerare il caso più generale; ma dato che l'angolo di riflessione per tali linee risulta molto piccolo e quindi la loro intensità sarebbe notevolmente esaltata dal fattore di Lorentz $\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ è molto probabile che nel reticolo gli atomi di ossigeno si trovino nel senso dell'asse z ad una distanza $1/4 c = 2,005$ Å. Ciò è possibile per i gruppi D^3_4 , D^4_4 , D^7_4 e D^8_4 , secondo i quali la molecola dovrebbe possedere simmetria C_2 , cioè la forma V^a. I gruppi spaziali più probabili sarebbero D^4_4 e D^8_4 , che ammettono entrambi le estinzioni riscontrate nei fotogrammi.

⁽⁸⁾ W. G. PENNEY, G. B. B. M. SUTHERLAND, loc. cit.

TABELLA I.

Acqua ossigenata				Ghiaccio	H ₂ O ₂ ·2H ₂ O
h k l	d calc.	d e intensità sper.			
		90 %	82 %		
001	8,02	—	—	—	—
—	—	—	(d 5,252)	—	—
—	—	(d 4,200)	(d 4,295)	—	md 4,119
100-002	4,02	—	—	—	—
—	—	—	—	—	dd 3,833
—	—	—	(d 3,661)	ff 2,656	d 3,638
101	3,580	dd 3,484	—	—	—
—	—	—	(dd 3,343)	—	md 3,357
—	—	—	—	f 2,277	—
—	—	—	(md 3,110)	—	ff 3,048
110-102	2,830	ff 2,720	ff 2,812	—	—
—	—	—	—	—	md 2,740
003-111	2,666	dd 2,602	dd 2,696	—	—
—	—	—	—	mf 2,623	—
—	—	—	(d 2,473)	—	md 2,458
—	—	(dd 2,376)	(md 2,404)	mf 2,408	—
112	2,310	md 2,261	m 2,295	—	—
103	2,218	dd 2,204	—	—	—
—	—	(f 2,143)	(mf 2,188)	fff 2,192	ff 2,161
—	—	—	—	—	m 2,060
200-004	2,010	dd 2,024	—	mf 2,027	—
201-113	1,940	f 1,932	f 1,950	—	—
—	—	—	—	ff 1,882	—
—	—	—	—	m 1,850	m 1,812
120-104	1,790	m 1,774	d 1,793	—	—
202	—	—	(d 1,760)	—	—
121	1,747	dd 1,732	—	—	—
—	—	—	—	—	m 1,697
114-122	1,633	—	—	—	—
—	—	—	—	—	dd 1,622
203-005	1,600	md 1,606	md 1,609	—	—
—	—	—	—	—	dd 1,597
—	—	(dd 1,576)	(dd 1,513)	—	—
—	—	—	—	f 1,507	—
123-105	1,487	m 1,473	md 1,482	—	—
—	—	(md 1,452)	(md 1,455)	mf 1,457	m 1,471
—	—	—	—	m 1,429	—
220-204	1,415	dd 1,414	—	—	—
—	—	—	—	—	f 1,394
221-115	1,391	dd 1,338	—	—	—
—	—	(mf 1,369)	(m 1,371)	mf 1,358	—
300-124	1,333	f 1,325	m 1,325	—	—
006-222	1,333	—	—	—	—
301	1,315	—	—	—	—
—	—	—	—	f 1,290	dd 1,296
—	—	—	(dd 1,276)	—	—
302-130	1,265	d 1,261	—	—	—
106	—	—	—	—	—
—	—	—	—	f 1,253	—
131-223	1,250	d 1,243	d 1,240	—	—
205	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	dd 1,244
—	—	(md 1,233)	—	—	dd 1,227

Segue: TABELLA I.

Acqua ossigenata				Ghiaccio	H ₂ O ₂ ·2H ₂ O
h k l	d calc.	d e intensità sper.			
		90 %	82 %		
—	—	—	—	mf 1,218	—
116-132	1,206	md 1,206	dd 1,208	—	—
303-125	1,190	dd 1,191	d 1,185	—	dd 1,188
—	—	(d 1,180)	—	—	—
224	1,155	—	—	—	—
133-007	1,142	d 1,138	dd 1,146	—	d 1,136
—	—	—	—	f 1,119	d 1,122
230-304	1,110	dd 1,112	—	—	—
206		(d 1,102)	—	—	—
107-231	1,099	md 1,094	md 1,094	—	—
—	—	(md 1,079)	(m 1,079)	f 1,076	—
—	—	(md 1,071)	—	—	d 1,071
232-126	1,069	md 1,064	d 1,067	—	—
134		—	—	—	—
117-225	1,060	dd 1,051	—	—	—
—	—	(dd 1,041)	(d 1,041)	—	—
—	—	(dd 1,033)	—	mf 1,036	—
233-305	1,023	d 1,017	d 1,018	—	—
008-400	1,005	dd 1,000	—	—	—
401 135	0,993	d 0,994	—	—	—
207		—	—	—	—
—	—	—	—	ff 0,987	—

Nei fotogrammi di acqua ossigenata sono state messe tra parentesi le riflessioni da ascrivere ad impurezze.

TABELLA II.

GRUPPI SPAZIALI POSSIBILI PER LE SINGOLE COSTITUZIONI MOLECOLARI.

Forma	Disposizione e simmetria	Gruppi spaziali
II.	(1 + 1 + 1 + 1) C _{2h}	C _{4h} ²
	(2 + 2) C _{2h}	C _{4h} ¹
III. e IV.	(2 + 2) C _{2v}	D _{2d} ¹ , D _{2d} ⁵ , D _{2d} ³ (*), C _{4v} ¹ (*),
	4C _{v2}	D _{4h} ¹
V.	(2 + 2) C ₂	S ₄ ¹ , C ₄ ¹ (*), C ₄ ³
	4C ₂	C ₄ ¹ , C _{4h} ² , D _{2d} ¹ , D _{2d} ³ , D _{2d} ⁵ , D ₄ ¹ , D ₄ ² , D ₄ ³ , D ₄ ⁴ , D ₄ ⁵ , D ₄ ⁶ , D ₄ ⁷ , D ₄ ⁸
VI.	4C _s	C _{4h} ¹ (**), C ₄ ² , C _{4v} ¹ , D _{2d} ¹ , D _{2d} ³ , D _{2d} ⁵

(*) Ammettono solo due disposizioni, ma con un grado di libertà lungo l'asse z e pertanto raddoppiabili.

(**) Ammette una disposizione con tutte le molecole in un piano, e pertanto da escludersi per ragioni steriche.

RIASSUNTO.

La struttura dell'acqua ossigenata venne studiata coi raggi X, metodo delle polveri, alla temperatura dell'aria liquida. Vengono confermate le costanti reticolari trovate da Fehér e Klötzer.

La cella elementare tetragonale, di lati $a = 4,02$ $c = 8,02$ Å. ha un volume di 129 Å³. La densità per $n = 4$ (numero di molecole nella cella) risulta $1,73$.

Risulta confermata l'esistenza del composto $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ avente un reticolo caratteristico probabilmente a bassa simmetria.

L'acqua ossigenata non è capace di sciogliere in soluzione solida nè l'acqua nè tale composto.

Dalla discussione del fattore di struttura vengono esclusi alcuni tipi di struttura reticolare; risultano più probabili i gruppi spaziali D_4^4 e D_8^8 .

Conclusioni basate sulla simmetria del cristallo fanno ritenere come probabile una forma della molecola che non presenta tutti gli atomi di idrogeno e di ossigeno complanari.

Roma. — Laboratorio di Chimica Fisica della R. Università. 13 Agosto 1936-XIV.
