

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI  
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Le piccole diversità osservate nella fase ascendente, dipendono, molto probabilmente, da errori dovuti alla difficoltà di misurare con precisione una resistenza che varia con grande rapidità.

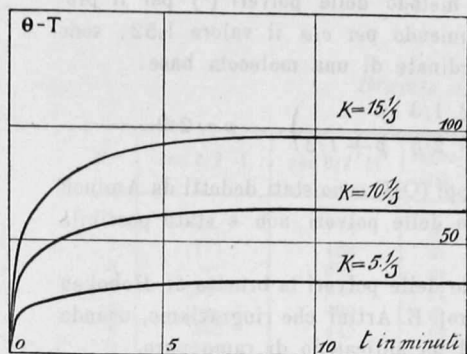


Diagramma 1.

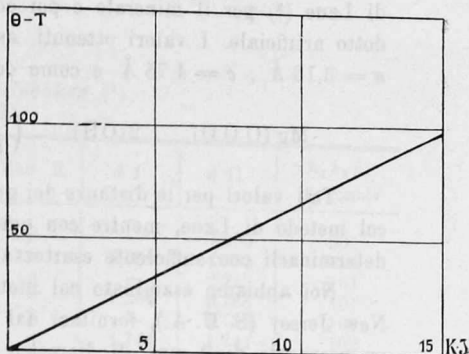


Diagramma 2.

Naturalmente i diagrammi  $\theta - T, K$  di questi gas coincidono in una unica retta.

Questo comportamento dei gas studiati, corrisponde assai bene colle previsioni della teoria esposta nella Nota precedente.

In tutte le esperienze di cui sopra, i gas sono stati introdotti nell'apparecchio alla pressione ordinaria.

**Chimica.** — *I reticoli cristallini dell'idrato e del carbonato di magnesio* <sup>(1)</sup>. Nota di G. R. LEVI ed A. FERRARI, presentata dal Socio G. BRUNI <sup>(2)</sup>.

Come è già stato comunicato sommariamente in altra sede <sup>(3)</sup>, uno di noi ha iniziato una serie di lavori sulla applicazione dell'esame delle polveri cristalline coi raggi X allo studio di problemi chimici. Una delle questioni prese in esame con queste mezzo di ricerca è quella della costituzione di sali basici ed anzitutto dei carbonati basici di magnesio per accertare se e quali dei vari prodotti naturali ed artificiali, descritti nella letteratura, abbiano esistenza reale come individui chimici distinti o se alcuni di essi siano invece semplici miscugli.

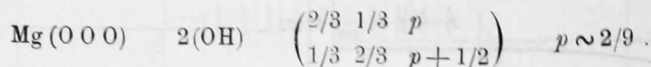
A tale scopo era necessario conoscere prima di tutto i reticoli dell'idrato e del carbonato neutro di magnesio. Il metodo adottato fu quello di Debye e Scherrer, ed il dispositivo sperimentale sarà descritto altrove.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

<sup>(3)</sup> Atti del Congresso di Chimica industriale di Milano, aprile 1924.

*Idrato di magnesio.* È noto che l'idrato di magnesio naturale (brucite) è cristallizzato nel sistema esagonale con un rapporto  $c/a$  1,52078 (1). G. Aminoff ha studiato il reticolo cristallino di questa sostanza col metodo di Laue (2) per il minerale e poi col metodo delle polveri (3) per il prodotto artificiale. I valori ottenuti, assumendo per  $c/a$  il valore 1,52, sono  $a = 3,13 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,75 \text{ \AA}$  e come coordinate di una molecola base:



Tali valori per le distanze dei gruppi (OH) sono stati dedotti da Aminoff col metodo di Laue, mentre con quello delle polveri non è stato possibile determinarli con sufficiente esattezza.

Noi abbiamo esaminato col metodo delle polveri la brucite di Hoboken New Jersey (S. U. A.), fornitaci dal prof. E. Artini che ringraziamo, usando un preparato di 2 mm. di diametro ed un anticatodo di rame puro.

I risultati, contrassegnati con I e II, sono ricavati da due diversi fotogrammi: il primo ottenuto con una esposizione corrispondente ad 8 milliamperes-ora, il secondo a 12 milliamperes-ora. La fig. I rappresenta il fotogramma II.

Nella tabella sottoriportata, la prima colonna dà una numerazione convenzionale delle linee. Le colonne 2 e 3 danno i seni dei semivalori degli  $\theta$  osservati. La colonna 4 indica le intensità, la 5 la radiazione  $K_{\alpha}$  o  $K_{\beta}$  del rame che ha generato la linea misurata  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta/2}$  indica la distanza fra due piani successivi, aventi determinati indici  $h_1 h_2 h_3$ . Per individuare gli indici in funzione dei diversi valori di  $\theta$  osservati, si applica la equazione generale (4)

$$4 \sin^2 \theta/2 = \frac{\lambda^2}{J^2} \{ h_1^2 A^2 + h_2^2 B^2 + h_3^2 C^2 + 2 h_2 h_3 B \times C + 2 h_1 h_3 A \times C + 2 h_1 h_2 A \times B \},$$

dove  $J$  è il volume dell'elemento di base  $A = b \wedge c$ ;  $B = a \wedge c$ ;  $C = a \wedge b$ . Da questa, nel caso particolare del sistema esagonale, posto come elemento di base un prisma retto a base rombica di lato  $a$  con angolo acuto di  $60^\circ$  e altezza  $c$ , si deduce:

$$\frac{\lambda}{2a} = \frac{\sin \theta/2}{\sqrt{\frac{2h_1^2 + 2h_2^2 + 2h_1 h_2}{2 \cos^2 60^\circ} + \frac{h_3^2}{c^2}}} \quad \text{dove } k = c/a,$$

(1) Dana, *System of Mineralogy*, 1892, pag. 252.

(2) Geologiske Föreningens i Stockholm Förhandlingar, 41. pag. 407 (1919).

(3) Zeit. f. Krist., vol. 56 (1921), pag. 506.

(4) Debye, Phys. Zeitschr., XVIII, 1917, pag. 484.

da cui

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta/2} = \frac{a}{\sqrt{1,333 (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_3^2}{k^2}}}$$

*Brucite di Hoboken* (1).

N.º	sen $\theta/2$ I	sen $\theta/2$ II	Inten- sità	Rad. K	d I	d II	$h_1 h_2 h_3$ esagonale
1	—	170	d	$\beta$	—	4,090	001
2	177	182	m	$\alpha$	4,350	4,225	001
3	—	307	m	$\beta$	—	2,262	101
4	340	340	ff	$\alpha$	2,264	2,265	101
5	—	400	d	$\beta$	—	1,736	102
6	442	442	ff	$\alpha$	1,744	1,744	102
9	500	500	m	$\alpha$	1,540	1,540	110
10	518	525	md	$\alpha$	1,486	1,465	111
11	573	571	mf	$\alpha$	1,344	1,348	103
12	597	597	md	$\alpha$	1,289	1,289	112
13	662	656	m	$\alpha$	1,164	1,174	201
14	—	694	dd	$\beta$	—	1,001	202
15	725	710	dd	$\alpha$	1,063	1,085	211
16	754	752	d	$\alpha$	1,022	1,024	104
17	774	769	m	$\alpha$	0,995	1,002	203
18	819	819	f	$\alpha$	0,940	0,940	210
19	—	854	d	$\alpha$	—	0,902	211
20	864	864	d	$\alpha$	0,892	0,892	114
21	897	894	mf	$\alpha$	0,858	0,862	105
22	950	944	mf	$\alpha$	0,811	0,816	204
24	—	978	m	$\alpha$	—	0,788	213
							115
							303
							220

Come si vede nella tabella, nel fotogramma I non sono state individuate che 15 linee corrispondenti alla  $K_\alpha$  del rame, mentre in quello della brucite II, in grazia della maggiore esposizione, si sono riscontrate anche quattro linee (numeri 1, 3, 5, 14 corrispondenti alla  $K_\beta$ ) e due nuove linee (n.º 19 e 24 di  $K_\alpha$ ). I numeri 7, 8, 23, 25 mancanti corrispondono a linee che sono state riscontrate solo nel fotogramma dell'idrato di magnesio artificiale. A questo riguardo fu esaminato un prodotto artificiale  $Mg(OH)_2$  puro della casa Kahlbaum, ottenuto per precipitazione e di cui abbiamo constatato la purezza mediante analisi. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente, ed il rispettivo fotogramma è riprodotto nella fig. 2.

(1) In questa e nelle successive tabelle le abbreviazioni delle intensità sono: ff = molto forte; f = forte; mf = medio forte; m = medio; md = medio debole; d = debole; dd = molto debole.

*Idrato di magnesio puro artificiale.*

N.°	sen $\theta/2$	Intensità	Rad. K	$d$	$h_1 h_2 h_3$ esagonale
1	148	d	$\beta$	4,690	001
2	168	mf	$\alpha$	4,585	001
3	295	d	$\beta$	2,350	101
4	326	ff	$\alpha$	2,365	101
5	390	d	$\beta$	1,781	102
6	434	f	$\alpha$	1,777	102
7	448	dd	$\beta$	1,551	110
8	460	dd	$\beta$	1,484	111
9	498	f	$\alpha$	1,546	110
10	518	m	$\alpha$	1,486	111
11	573	m	$\alpha$	1,343	103
12	602	m	$\alpha$	1,280	(112) (201)
13	659	m	$\alpha$	1,168	202
14	688	dd	$\beta$	1,010	211
15	701	dd	$\alpha$	1,098	104
16	755	m	$\alpha$	1,021	(203) (210)
17	774	m	$\alpha$	0,995	211
18	819	mf	$\alpha$	0,940	(114) (212)
19	853	d	$\alpha$	0,903	105
20	868	d	$\alpha$	0,888	204
21	895	mf	$\alpha$	0,860	213
22	945	mf	$\alpha$	0,815	115
23	964	d	—	—	—
24	978	mf	$\alpha$	0,787	(303) (220)
25	986	d	$\alpha$	0,779	(205) (214)

La linea 23, che, pur essendo debole, è assai netta, non ha potuto finora essere ordinata. Confrontando i valori dei tre fotogrammi e facendo le medie, si ha la seguente tabella riassuntiva, in cui si calcolano per  $a$  i valori della 3<sup>a</sup> colonna:

N.°	Valori medi $d$	Costante $a$	N.°	Valori medi $d$	Costante $a$
1	4,390	2,900	15	1,082	3,111
2	4,388	2,890	16	1,022	(3,110)
3	2,306	3,065	17	0,998	(3,121)
4	2,298	3,058	18	0,940	3,132
5	1,758	3,082	19	0,902	(3,110)
6	1,755	3,078	20	0,891	(3,125)
7	1,551	3,102	21	0,860	3,138
8	1,484	3,122	22	0,814	3,127
9	1,542	3,084	23	—	3,130
10	1,479	3,112	24	0,787	3,134
11	1,345	3,085	25	0,779	—
12	1,287	(3,085)			(3,137)
13	1,169	3,091			(3,141)
14	1,005	3,110			(3,143)
		3,140			(3,135)



Fig. 1. - Brucite New Jersey



Cu anticatodo 2 mm.  $\phi$

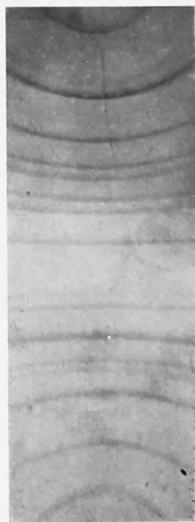
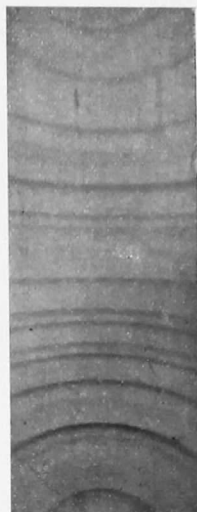


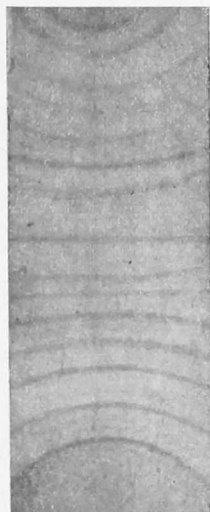
Fig. 2. - Mg (OH)<sub>2</sub> prec. Kahlbaum



Cu anticatodo 2 mm.  $\phi$



Fig. 3. - Mg CO<sub>3</sub> (magnesite) Senese



Cu anticatodo 2 mm.  $\phi$

Dalla media delle  $a$  sopra riportate — nella quale abbiamo trascurato la prima dovuta alla (001), dato la piccolezza dell'angolo e conseguentemente l'errore notevole dovuto al diametro del preparato — si ha, per la radiazione  $K_{\alpha}$  di  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $a = 3,114 \text{ \AA}$  e corrispondentemente  $c = 4,735 \text{ \AA}$ . Per la radiazione  $K_{\beta}$  di  $\lambda = 1,39 \text{ \AA}$ , si deducono  $a = 3,10 \text{ \AA}$  e  $c = 4,715 \text{ \AA}$  in perfetto accordo con le precedenti non solo, ma anche coi valori dati da Aminoff sopra riportati. I valori osservati per le distanze  $d$  concordano bene nella curva logaritmica di Hull <sup>(1)</sup> per un valore di  $k = 1,52$  in accordo con quello della cristallografia.

Riassumendo, l'elemento fondamentale è un parallelepipedo retto, avente per base un rombo di lato  $a = 3,114 \text{ \AA}$  e angolo acuto di  $60^{\circ}$  e di altezza  $c = 4,735 \text{ \AA}$ . Il volume di detto prisma è

$$V = (3,114 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 1,52078 \text{ sen } 60^{\circ} = 39,80 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}$$

Poichè in esso si trova una sola molecola  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  di peso molecolare 58,34, si ha per la densità:

$$\text{Densità} = \frac{58,34 \cdot 1,64 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}}{39,80 \cdot 10^{-24} \text{ cc.}} = 2,40.$$

Tale valore è in perfetto accordo con quelli dati dalle misure dirette (Dana, loc. cit.) 2,35 a 2,46 per il minerale e 2,36 per il prodotto artificiale cristallizzato.

Le intensità, per quello che abbiamo potuto osservare, almeno qualitativamente sono in accordo con la struttura data da Aminoff.

*Carbonato di magnesio.* Nella fig. 3 è riportata una fotografia ottenuta con magnesite del Senese, pure avuta dal prof. E. Artini: da questa è stato calcolato, per lo spigolo  $a$  del romboedro di base avente l'angolo di  $103^{\circ} 21,5'$  dato dalla cristallografia, il valore  $5,82 \text{ \AA}$ ; ma di ciò verrà dettagliatamente riferito in un prossimo lavoro.

<sup>(1)</sup> Phys. Rev., 17, pag. 565 (1921).