

RIASSUNTO.

1) Sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri il fosfato e l'arseniato di alluminio.

2) Per il fosfato si è trovato una cella tetragonale avente le dimensioni $a = 4,85 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,60 \text{ \AA}$; $c/a = 1,362$.

3) Per l'arseniato si è trovata una cella tetragonale avente le dimensioni $a = 4,90 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 6,64 \text{ \AA}$, $c/a = 1,355$.

4) La struttura dei due composti è del tipo SiO_2 , classe tetragonale bisfenoidica, gruppo spaziale S_{42} , gruppo di traslazione Γ_t .

La cella elementare contiene due molecole e in essa gli atomi di alluminio e di fosforo oppure di arsenico hanno la simmetria S_4 , mentre gli atomi di ossigeno hanno la simmetria C_1 . Gli atomi di ossigeno sono disposti a guisa di tetraedri intorno all'alluminio e al fosforo (o arsenico); ogni atomo di ossigeno fa parte di due tetraedri. La posizione degli atomi di ossigeno nel reticolo è definita dai parametri $x = 0,2599$ (0,26), $y = 0,238$ (0,24) $z = 0,130$ per il fosfato ed $x = 0,2325$ (0,233), $y = 0,271$ (0,27) e $z = 0,118$ (0,12) per l'arseniato.

5) È stato calcolato il raggio dell'ione As pentavalente che è risultato di $0,518 \text{ \AA}$.

6) I due composti sono isomorfi.

Milano. — Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico. 18 Maggio 1934-XII.

STRADA Mario e SCHWENDIMANN Giuseppe. — La struttura cristallina di alcuni fosfati ed arseniati dei metalli trivalenti. — II. Arseniato e fosfato di ittrio.

Uno di noi in una precedente nota sulla struttura cristallina del fosfato e dell'arseniato di alluminio ⁽¹⁾ si era proposto di studiare con i metodi röntgenografici i fosfati e gli arseniati dei metalli trivalenti dei quali, come già era stato accennato, solo il fosfato di ittrio naturale o xenotimo ⁽²⁾ e il fosfato e l'arseniato di boro ⁽³⁾ erano già stati esaminati da altri autori.

⁽¹⁾ M. STRADA, questa Gazzetta, 64, 653 (1934).

⁽²⁾ L. VEGARD, Phil. Mag., 32, 505 (1916); 33, 398 (1917); 4, 511 (1927).

⁽³⁾ G. E. R. SCHULZE, Naturwiss., 21, 562 (1933); Zeit. physical. chem., 24, 215 (1934); G. R. LEVI e D. GHIRON, R. Accad. Lincei, 18, VI, 394 (1933).

Nel presente lavoro prendiamo in esame l'arseniato ed il fosfato di ittrio anzitutto per studiare la struttura dell'arseniato, poi per verificarne l'isomorfismo col fosfato ed infine, ma in via secondaria, per confrontare la struttura fra il fosfato di ittrio artificiale e il fosfato minerale (xenotimo).

Arseniato di ittrio. — L'arseniato di ittrio idrato è stato preparato per la prima volta da Berzelius (4) trattando il diidroarseniato $Y(H_2AsO_4)_3 \cdot nH_2O$ con ammoniaca. Si ottiene così un composto della formula $YAsO_4 \cdot nH_2O$. Noi invece l'abbiamo preparato precipitandolo da una soluzione di nitrato con la quantità stechiometrica di arseniato bisodico e seccando poi il precipitato su $CaCl_2$, in essiccatore a vuoto, per circa 100 ore a temperatura ambiente. Abbiamo così ottenuto un composto che analizzato diede 13,45 % di acqua, cioè 2 molecole di H_2O ; portato successivamente alle seguenti temperature: 280°, 350°, 450° e 650° per periodi di tempo all'incirca tutti uguali (9-10 ore) le perdite di acqua verificatosi in esso sono state rispettivamente le seguenti: 4,93 %, 6,67 %, 8,05 %, 9,66 % e 13,45 % in peso. Se consideriamo la curva di disidratazione del composto in esame riscontriamo che circa a 310° il contenuto in acqua si riduce a una molecola. Il composto dopo riscaldamento a 650° è stato analizzato e il suo contenuto in AsO_4 è risultato il 60,61 %, mentre il teorico è il 60,95 %, il che ci assicura che il composto era completamente disidratato. La perdita graduale di acqua con il riscaldamento fa ritenere che l'acqua contenuta nel composto ottenuto per precipitazione non sia vera e propria acqua di costituzione.

La densità sperimentale del composto anidro eseguita col metodo del picnometro e usando, come liquido, il toluolo è risultata essere a 20° :4,56. Il composto è stato fotografato col metodo delle polveri con i raggi generati da un tubo Philips a ioni con anticatodo di cromo e ha dato un buon fotogramma ordinabile sui diagrammi di Hull in corrispondenza del rapporto assiale $c/a = 0,64$. Tale ordinamento porta ad una cella di lato $a = 9,744$ $c = 6,236$ Å. Si ha l'accordo tra la densità sperimentale (4,561) e la densità calcolata (5,063) se si considera che tale cella contenga 8 molecole di $YAsO_4$. Da questa si passa alla cella elementare considerando quella che vi si può inscrivere e che corrisponde ad un ordinamento del diagramma di Hull a corpo centrato per $c/a = 0,91$. Risulta allora $a = 6,890$ Å e $c = 6,269$ Å per $\theta/2$ tendente a 180°, perchè i valori di $\theta/2$ letti sul fotogramma, e che appaiono nella tabella I, non sono stati corretti per tener conto dello spessore e della opacità del preparato.

(4) J. V. MELLOR, A comprehensive treatise on inorg. and theoretical chemistry IX, pag. 187 e segg., Londra 1929.

TABELLA I.

YAsO₄ Cr/ant.

$\theta/2$	Int.	d	c/a = 0,91		c/a = 0,64	
			h k l	a	h k l	a
17,90	d	3,720	1 0 1	5,526	1 1 1	7,830
19,75	ff	3,384	2 0 0	6,768	2 2 0	9,568
26,15	f	2,598	1 1 2	6,765	2 0 2	9,607
28,35	m	2,407	2 2 0	6,808	4 0 0	9,628
30	d	2,286	2 0 2	6,793	2 2 2	9,624
32,50	md	2,186	3 0 1	6,799	3 3 1	9,618
(35,50) β	—	(1,784)	(1 3 2) β	(6,867)	(2 4 2) β	(9,722)
39	md	1,827	2 3 1	6,880	1 5 1	9,737
39,90	fff	1,782	1 3 2	6,863	2 4 2	9,711
41,30	f	1,725	{ 4 0 0 1 2 3	{ 6,900 6,869	{ 4 4 0	{ 9,746
(42,35) β	—	(1,542)	{ (3 0 3) β (2 4 0) β	{ (6,882) (6,885)	{ (2 6 0) β	{ (9,762)
45,25	dd	1,610	{ 3 3 0 1 4 1	{ 6,831 6,861	{ 3 5 1	{ 9,718
47,75	f	1,545	{ 3 0 3 2 4 0	{ 6,887 6,901	{ 2 6 0	{ 9,764
52,50	ff	1,441	3 3 2	6,885	6 0 2	9,741
54	dd	1,413	2 3 3	6,890	2 2 4	9,725
60,25	mf	1,317	2 2 4	6,884	4 0 4	9,760
63,75	m	1,270	1 3 4	6,880	2 4 4	9,750
65,75	md	1,254	2 5 1	6,890	3 7 1	9,744
67	f	1,241	1 5 2	6,890	4 6 2	9,744
69,75	m	1,218	4 4 0	6,890	8 0 0	9,744

Nella tabella I abbiamo raccolto i dati relativi al fotogramma dell'arseniato di ittrio. La densità che si calcola con le dimensioni della cella più piccola risulta essere 5,053 in accordo con la densità sperimentale. Per quanto riguarda la classe di simmetria e la struttura interna del reticolo dell'arseniato di ittrio siamo subito indotti a pensare che esso si comporti come altri composti del tipo ABX₄, già da altri studiati (4) e in particolar modo per quello che si riferisce ai composti dell'ittrio, cioè che esso ap-

partenga al reticolo tipico dello zirconio. Infatti Vegard ⁽⁵⁾ ha trovato che il fosfato minerale appartiene alla classe C_{4v}^{11} , se si considera la cella con 8 molecole, ma da questa si passa alla classe D_{4h}^{19} se si assume una cella elementare con 4 molecole. Recentemente E. Broch ⁽⁶⁾ ha esaminato il vanadato di ittrio che appartiene esso pure alla classe su ricordata.

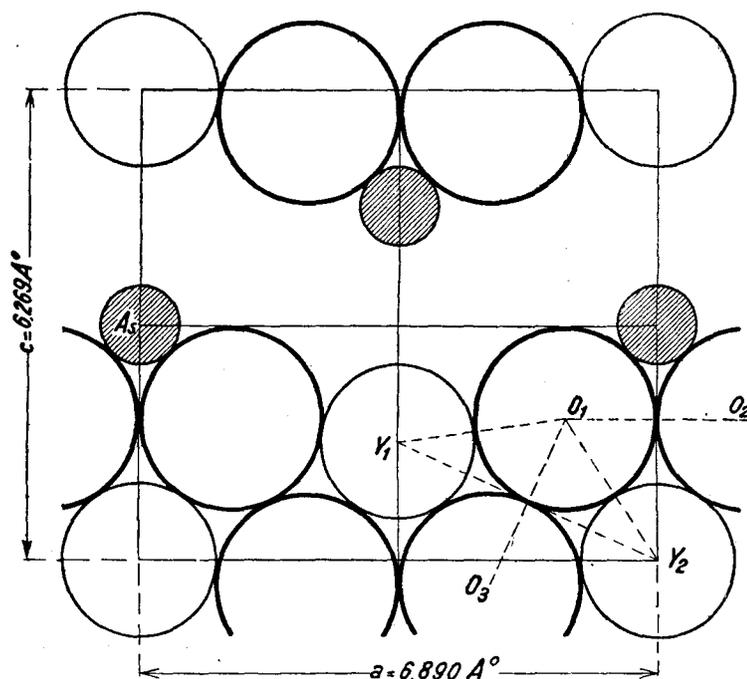


Fig. 1.

Troviamo una base sicura per la nostra ipotesi nel fatto che in questi composti l'unica differenza è data dalla sostituzione del fosforo o con il vanadio o con l'arsenico e che i diametri atomici di questi elementi considerati allo stato ionico sono di poco differenti ⁽⁷⁾. La nostra ipotesi trova poi la sua conferma nel calcolo dei fattori di struttura quando attribuiamo agli atomi del reticolo le coordinate che corrispondono alla classe D_{4h}^{19} ; appartenenza che ci è confermata dal fatto che la somma degli indici di tutte le facce è sempre pari. Tali coordinate sono le seguenti:

⁽⁵⁾ L. VEGARD, loc. cit. e Phil. Mag., 1, 1151 (1926).

⁽⁶⁾ E. BROCH, Ztschr. physik. Chemie, 20, 345 (1933).

⁽⁷⁾ W. G. WYCKOFF, The structure of crystals, pag. 192 (New York 1931).

$$\begin{aligned}
 a) & \quad 0 \ 0 \ 0; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4}. \\
 b) & \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4}. \\
 c) & \quad \left. \begin{aligned}
 & 0 \ u \ v; \quad u \ \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{4}; \quad 0 \ \bar{u} \ v; \quad \frac{1}{2} - u \ 0 \ v + \frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2} \ u \ \frac{3}{4} - v; \\
 & u + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - v; \quad \frac{1}{2} \ \bar{u} \ \frac{3}{4} - v; \quad \bar{u} \ 0 \ \bar{v}; \quad \frac{1}{2} \ u + \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{2}; \\
 & u + \frac{1}{2} \ 0 \ v + \frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2} \ \bar{u} + \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{2}; \quad \bar{u} \ \frac{1}{2} \ v + \frac{1}{4}; \\
 & 0 \ u + \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} - v; \quad u \ 0 \ \bar{v}; \quad 0 \ \bar{u} + \frac{1}{2} \ \frac{1}{4} - v; \quad \bar{u} + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \bar{v} + \frac{1}{2}.
 \end{aligned} \right\}
 \end{aligned}$$

E' indifferente attribuire all'ittrio e all'arsenico il gruppo a) o b) delle coordinate su citate, perchè ciò dipende semplicemente dal modo con cui si considera l'origine degli assi coordinati. Abbiamo così attribuito all'ittrio le coordinate del gruppo a) e all'arsenico quelle del gruppo b). Per determinare i parametri u e v che definiscono le posizioni dell'ossigeno nel reticolo ci si può attenere alla condizione ideale che gli atomi

siano sferici e che per ottenere la migliore utilizzazione dello spazio nella cella si verificano le condizioni di tangenza ⁽⁸⁾ degli atomi fra di loro.

Le coordinate su riportate danno una disposizione tale che se esaminiamo ad esempio la faccia 100 (vedi fig. 1) ⁽⁹⁾, osserviamo che ogni atomo di ossigeno è situato vicino a due atomi di ittrio e ad un atomo di arsenico, inoltre se li supponiamo sferici e in contatto fra di loro i valori dei parametri u e v devono essere tali che le distanze fra il centro

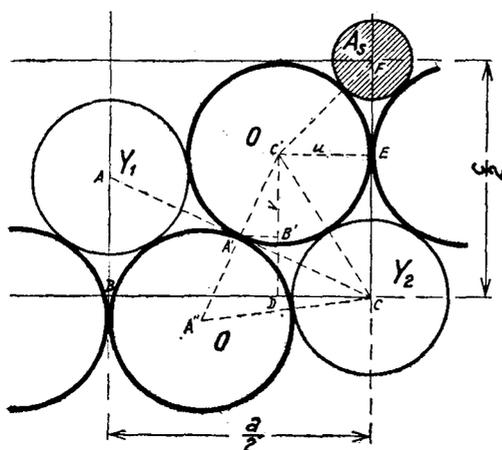


Fig. 2.

dell'atomo di ittrio dai centri dei due atomi di ossigeno ad esso vicini, devono risultare uguali. Il composto però è certamente a struttura ionica e quindi l'ossigeno, presente nel reticolo come ione negativo O^- — deve avere

⁽⁸⁾ L. VEGARD, loc. cit.

⁽⁹⁾ Osservando la fig. 1 parebbe che la struttura compatta non si verifichi, ma ciò è dovuto al fatto che lo spazio che rimane libero in figura è effettivamente occupato dagli atomi i cui centri non giacciono nel piano della figura stessa.

un raggio notevolmente grande e cioè 1,3-1,35 Å ⁽¹⁰⁾. Un rapido esame delle distanze tra i centri degli ioni del reticolo ci dice che un raggio di tale ordine di grandezza per l'ossigeno è compatibile con le dimensioni della cella, quindi si prospetta anche la possibilità che gli ioni ossigeno siano in contatto tra loro e che le distanze tra i quattro atomi che circondano, considerando la disposizione spaziale, l'arsenico devono risultare quasi uguali, cioè il tetraedro che ne risulta è praticamente un tetraedro regolare.

Posto questo, la determinazione del valore dei parametri in questione viene ad essere basata sulle condizioni di tangenza, dalle relazioni:

$$1) \quad \begin{aligned} Y_1 - O_1 &= Y_2 - O_2 \\ O_1 - O_2 &= O_1 - O_3 \end{aligned}$$

Da queste e in base alle caratteristiche della cella noi possiamo ricavare due equazioni generali in funzione di a e di c , che ci permettono in questo caso ed in casi analoghi di determinare senza incertezza i parametri ricercati. Applicando semplici considerazioni geometriche ai triangoli uguali $A' C' C$ e $A' A'' C$, e tenendo conto della similitudine dei due triangoli $A B C$ e $A' B' C'$ (vedi fig. 2) si arriva alle seguenti espressioni di u e di v in funzione delle caratteristiche note della cella elementare:

$$\left\{ \begin{aligned} u &= \frac{A}{\frac{c}{a} + \frac{4A}{a}} \\ v &= \frac{A}{2} \end{aligned} \right.$$

dove $A = \frac{a}{4} \sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 + 4}$

Da cui si ricavano i seguenti valori dei parametri ricercati:

$$a) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= 0,176 \\ v &= 0,301 \end{aligned} \right.$$

Abbiamo allora calcolato le intensità con la formula:

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

⁽¹⁰⁾ J. A. VASASTJERNA, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math., 38, I, 22 (1933); G. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsges. d. Elem. Norska Vid. Akad. Oslo VII (1926); W. BRAGG, Comm. Roy. Inst. (1 Maggio 1925).

valendoci oltre che dei parametri così ricavati anche delle seguenti coppie:

$$b) \begin{cases} u = 0,178 \\ v = 0,312 \end{cases} \quad c) \begin{cases} u = 0,179 \\ v = 0,296 \end{cases} \quad d) \begin{cases} u = 0,160 \\ v = 0,290 \end{cases} \quad e) \begin{cases} u = 0,190 \\ v = 0,320 \end{cases}$$

TABELLA II.

YAsO₄ INTENSITÀ.

h k l	Ossev- vate	Intensità				
		Calcolate				
		a) $\begin{cases} u = 0,176 \\ v = 0,301 \end{cases}$	b) $\begin{cases} u = 0,179 \\ v = 0,296 \end{cases}$	c) $\begin{cases} u = 0,178 \\ v = 0,312 \end{cases}$	d) $\begin{cases} u = 0,160 \\ v = 0,290 \end{cases}$	e) $\begin{cases} u = 0,190 \\ v = 0,320 \end{cases}$
1 0 1	d	3480	4890	1197	9700	2780
2 0 0	ff	194000	106574	107092	193000	154000
1 1 2	f	119200	119426	145094	85000	172500
2 2 0	m	36900	34237	35217	49600	27500
2 0 2	d	18100	6931	10558	3230	35600
3 0 1	md	33000	34570	42084	11300	30220
2 3 1	md	22900	17596	19350	36400	30700
1 3 2	fff	354000	361146	368560	392000	264000
4 0 0 } 1 2 3 }	f	$\begin{cases} 97800 \\ 775 \end{cases}$ 98575	$\begin{cases} 102106 \\ 2541 \end{cases}$ 104647	$\begin{cases} 100311 \\ 1250 \end{cases}$ 101561	$\begin{cases} 81000 \\ 645 \end{cases}$ 81645	$\begin{cases} 110000 \\ 610 \end{cases}$ 110610
3 3 0 } 1 4 1 }	dd	$\begin{cases} 2760 \\ 1395 \end{cases}$ 4155	$\begin{cases} 252 \\ 10 \end{cases}$ 262	$\begin{cases} 402 \\ 85 \end{cases}$ 487	$\begin{cases} 410 \\ 3920 \end{cases}$ 4330	$\begin{cases} 1 \\ 693 \end{cases}$ 694
3 0 3 } 2 4 9 }	f	$\begin{cases} 13880 \\ 64000 \end{cases}$ 77880	$\begin{cases} 18049 \\ 64019 \end{cases}$ 82068	$\begin{cases} 7510 \\ 62933 \end{cases}$ 70443	$\begin{cases} 18000 \\ 61700 \end{cases}$ 79700	$\begin{cases} 6730 \\ 116500 \end{cases}$ 123230
3 3 2	ff	218500	250392	229224	224000	123500
2 3 3	dd	3760	5259	6016	970	7850
2 2 4	mf	80000	71860	100131	84500	114000
1 3 4	m	23730	22000	38100	29300	11850
2 5 1	md	7900	7971	10036	5100	8950
1 5 2	f	94000	80872	97752	100800	143000
4 4 0	m	31100	35168	33472	166500	120000

Ciò allo scopo di avere una conferma più sicura ai nostri presupposti. Infatti osservando la tabella II ove sono raccolte tutte le intensità calcolate, si vede che con le coppie d) ed e) di parametri, notevolmente di-

versi di quelli ottenuti col calcolo, l'accordo tra intensità lette e calcolate viene a mancare, mentre invece con le coppie a) b) e c) i cui valori dei parametri sono poco diversi fra di loro, non si verifica una sostanziale differenza, perchè le posizioni che verrebbe ad assumere l'ossigeno secondo i tre gruppi variano di poco. Si osserva però che il miglior accordo lo si ottiene con i parametri dedotti teoricamente. Notiamo infatti che la linea 200 fortissima con il gruppo dei parametri b) e c) dà un'intensità calcolata più bassa della linea 112 forte; la linea 202 media debole dà un miglior accordo coi parametri del gruppo a): l'intensità della linea 301 media debole ha un valore un po' alto con tutti e tre i gruppi dei parametri, ma il miglior accordo si ha col gruppo a). Le linee 330 e 141, coincidenti, danno con i gruppi b) e c) valori molto bassi, mentre invece col gruppo a) l'intensità assume un valore sufficiente. L'intensità della linea 233 calcolata con i parametri del gruppo a) s'accorda meglio con le intensità delle altre linee deboli o debolissime. Il valore calcolato per la linea 224 media forte è migliore con il gruppo a) di quello calcolato col gruppo b),

Stabilita in questo modo la posizione definitiva degli ioni ossigeno nel reticolo, si possono calcolare le distanze dei centri dei vari ioni e i loro raggi. E questo semplicemente tenendo conto ancora delle condizioni di contatto ed osservando che i raggi ionici degli atomi in questione sono legati ai parametri u e v dalle seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}\rho_o &= u \\ (\rho_o + \rho_y)^2 &= u^2 + v^2 \\ (\rho_{as} + \rho_o)^2 &= u^2 + \left(\frac{c}{2} - v\right)^2\end{aligned}$$

Da esse si deducono i valori dei raggi:

$$\begin{aligned}\rho_o &= 1,217 \text{ \AA} \\ \rho_y &= 1,032 \text{ \AA} \\ \rho_{as} &= 0,521 \text{ \AA}\end{aligned}$$

conseguentemente le distanze minime tra i centri degli ioni sono le seguenti:

$$\begin{aligned}\text{O} - \text{O} &= 2,434 \text{ \AA} \\ \text{Y} - \text{O} &= 2,249 \text{ \AA} \\ \text{As} - \text{O} &= 1,738 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Questi valori dei raggi così trovati sono in accordo per l'ossigeno con i raggi trovati da Vegard nell'anatasio, nello zirconio e nello xenotimo, che hanno la stessa struttura dell'arseniato di ittrio e così pure per il raggio dell'ittrio ⁽¹¹⁾. Per l'arsenico il raggio apparente così calcolato in 0.52 Å va d'accordo con quello già calcolato nello studio della struttura cristallina dell'arseniato di alluminio ⁽¹²⁾ ed inoltre con quello riportato nella letteratura che è 0.69 Å ⁽¹³⁾, quando si tenga conto del fatto che questo valore compete all'arsenico trivalente, mentre nel nostro caso l'arsenico è pentavalente.

Risulta poi che anche per questo composto si verifica la tipica disposizione tetraedica degli atomi di ossigeno attorno all'arsenico.

FOSFATO DI ITRIO NATURALE E ARTIFICIALE.

Per studiare l'isomorfismo dell'arseniato e del fosfato di ittrio abbiamo preparato quest'ultimo per precipitazione. L' YPO_4 anidro è già stato preparato in diversi modi: fondendo ad esempio Y_2O_3 con $(NH_4)_2NaPO_4$ ⁽¹⁴⁾, oppure per fusione di una miscela di fosfato di ittrio precipitato, di YCl_3 e di fosfato ammonico ⁽¹⁵⁾ e con altri simili metodi che non riportiamo per brevità. Noi abbiamo precipitato da una soluzione di nitrato di ittrio il fosfato idrato con 2 molecole d'acqua, secondo Berzelius ⁽¹⁶⁾, che per riscaldamento dà il prodotto anidro. Infatti riscaldando a 650° il prodotto ottenuto per precipitazione e per essiccamento successivo su $CaCl_2$ in essiccatore a vuoto per parecchi giorni, abbiamo ottenuto un composto che analizzato ha dato un contenuto del 51,60 % di fosforo calcolato come PO_4 mentre il teorico ammonta a 51,66 %.

La densità di questo composto eseguita col metodo del pnenometro ed usando il toluolo, come liquido è risultata a 20° uguale a 3,78₅. Abbiamo poi fotografato con il metodo delle polveri il composto stesso con i raggi X generati da un anticatodo di Cr. ed inoltre abbiamo anche fotografato del fosfato minerale o xenotimo proveniente da Sandoen Tvedestrand (Norvegia).

⁽¹¹⁾ L. VEGARD, loc. cit.

⁽¹²⁾ M. STRADA, questa Gazzetta, 67, 653 (1934).

⁽¹³⁾ W. G. WYCKOFF, loc. cit.

⁽¹⁴⁾ G. CANNERI, questa Gazzetta, 56, 454 (1926).

⁽¹⁵⁾ F. V. C. RADOMINSKI, C. R., 8, 304 (1875); Bull. Soc. Chem. (2), 23, 178 (1875).

⁽¹⁶⁾ GMELIN-KRAUNT'S Handbuch der anorg. Chemie, vol. VI, 2, 728.

TABELLA III.

YPO₄ MINERALE E ARTIFICIALE Cr/ant.

$\theta/2$		Intensità		d		c/a = 0,90		
Min.	Art.	Min.	Art.	Min.	Art.	h k l	a	
							Min.	Art.
18	18	mf	mf	3,705	3,705	101	5,535	5,535
20	20	f	f	3,343	3,343	200	6,686	6,686
27,10	27,10	mf	mf	2,510	2,510	112	6,655	6,655
28,65	—	dd	—	2,380	—	220	6,730	—
30,50	30,60	d	dd	2,252	2,247	202	6,725	6,727
32,75	32,75	mf	mf	2,113	2,113	301	6,762	6,762
(37) β	—	—	—	(1,737)	—	(132) β	(6,742)	—
39,40	39,50	m	m	1,800	1,797	231	6,786	6,780
40,75	40,75	fff	fff	1,749	1,749	131	6,761	6,761
42,15	42,25	f	mf	1,703	1,701	{ 400 123	{ 6,812 6,829	{ 6,810 6,828 }
(47,57)	—	—	—	(1,416)	—	(332) β	(6,780)	—
48,75	48,75	m	m	1,522	1,522	{ 303 240	{ 6,825 6,790	{ 6,825 6,790 }
50	50	d	dd	1,492	1,492	402	6,827	6,827
53,50	53,75	ff	f	1,422	1,418	332	6,811	6,791
(57) β	(57) β	—	—	(1,237)	(1,237)	(152) β	(6,880)	(6,880)
59	59	mf	mf	1,334	1,334	341	6,824	6,824
62,80	62,80	mf	m	1,286	1,286	143	6,825	6,825
68	68	f	f	1,233	1,233	152	6,862	6,862
70,5	70,5	md	m	1,213	1,213	440	6,862	6,862

Nella tabella III sono raccolti i dati relativi ai fotogrammi dello xenotimo e del fosfato artificiale e dai calcoli relativi a questi fotogrammi abbiamo ottenuto per a e c dei valori concordanti con quelli ottenuti da Vegard (17).

Risulta infatti per la cella elementare che ne contiene solo 4 molecole $a = 6,862 \text{ \AA}$ e $c = 6,174 \text{ \AA}$. La densità calcolata per la cella elementare

(17) L. VEGARD, Phil. Mag., 4, 511 (1927).

risulta 4,159 in accordo con la densità sperimentale. Non abbiamo determinato sperimentalmente la densità per il fosfato minerale, perchè essa viene falsata dalle impurezze che esso contiene (Fe_2O_3 e SiO_2 soprattutto).

Introducendo i valori di a e c nelle espressioni su riportate che danno i parametri u e v che definiscono la posizione dell'ossigeno, risultano per essi i seguenti valori solo leggermente diversi quelli trovati da Vegard.

$$\begin{cases} u = 0,177 \\ v = 0,304 \end{cases} \quad \begin{cases} (\text{Vegard } u = 0,178) \\ (\quad \quad v = 0,312) \end{cases}$$

Abbiamo quindi calcolato secondo queste due coppie di parametri i valori delle intensità delle linee osservate, valori che abbiamo raccolti nella tabella IV.

TABELLA IV.

YPO₄ MINERALE E ARTIFICIALE: INTENSITÀ.

h k	Intensità			
	Osservate		Calcolate	
	Min.	Art.	a) $\begin{cases} u = 0,177 \\ v = 0,304 \end{cases}$	b) $\begin{cases} u = 0,178 \\ v = 0,312 \end{cases}$
1 0 1	mf	mf	57000	22419
2 0 0	f	f	95000	50816
1 1 2	mf	mf	51200	64584
2 2 0	dd	—	10800	10393
2 0 2	d	dd	16900	10488
3 0 1	mf	mf	85700	81738
2 3 1	m	m	56600	59509
1 3 2	fff	fff	195000	203317
4 0 0 } 1 2 3 }	f	mf	$\begin{cases} 59200 \\ 2960 \end{cases} \begin{cases} 62160 \end{cases}$	$\begin{cases} 50888 \\ 12101 \end{cases} \begin{cases} 62989 \end{cases}$
3 0 3 } 2 4 0 }	m	m	$\begin{cases} 26900 \\ 23400 \end{cases} \begin{cases} 50300 \end{cases}$	$\begin{cases} 23252 \\ 23253 \end{cases} \begin{cases} 46506 \end{cases}$
4 0 2	d	dd	5170	8434
3 3 2	ff	f	104800	148194
3 4 1	mf	mf	59000	50555
1 4 3	mf	m	10770	30176
1 5 2	f	f	34700	36186
4 4 0	md	m	14420	15182

Si ha un accordo migliore per talune linee soprattutto le medie, le forti e le fortissime con i parametri da noi usati ed inoltre anche un accordo migliore si trova tra le intensità lette e quelle calcolate per il fosfato artificiale essendo questo un composto puro, mentre invece le impurezze del fosfato minerale, presenti in soluzione solida, possono aver influenzato l'intensità delle linee. Applicando anche in questo caso le espressioni 3) che danno i valori dei raggi degli ioni in questione troviamo i seguenti valori:

$$\begin{aligned} \varrho_0 &= 1,216 \\ \varrho_y &= 1,023 \\ \varrho_p &= 0,422 \end{aligned}$$

mentre le distanze minime tra i centri degli ioni sono date da:

$$\begin{aligned} \text{O—O} &= 2,432 \\ \text{Y—O} &= 2,239 \\ \text{P—O} &= 1,638 \end{aligned}$$

ISOMORFISMO TRA ARSENIATO E FOSFATO DI ITTRIO.

L'esistenza dell'isomorfismo tra i due composti risulta da tutto quanto è stato sopra riportato. Infatti i valori di a e c sono rispettivamente 6,862 e 6,174 Å per il fosfato e 6,890 Å e 6,269 Å per l'arseniato da cui si può dedurre l'uguaglianza quasi completa delle 2 celle.

La posizione degli atomi nei reticoli sono uguali ed anche i parametri che definiscono la posizione dell'ossigeno sono nei due casi concordanti.

La variazione osservata è dovuta soltanto al diverso diametro atomico del fosforo e dell'arsenico; notiamo che osservando inoltre i fotogrammi dei due composti, se si fa astrazione d'uno spostamento costante della posizione di tutte le linee che genera la differenza di dimensioni delle relative celle elementari, si vede che esse sono uguali salvo qualche linea che appare

nel fotogramma dell'arsenico e non in quello del fosfato e viceversa, e qualche differenza di intensità, ma ciò è da attribuire al diverso potere

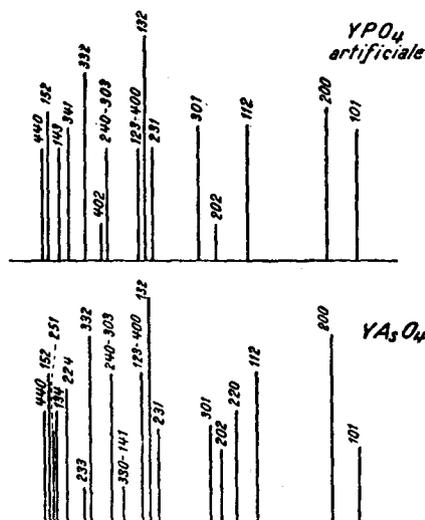


Fig. 4.

rifrangente del fosforo e dell'arsenico, data la diversità di peso atomico e di struttura elettronica.

Per rendere così più evidente l'esistenza dell'isomorfismo dei due composti abbiamo riportato nella fig. 3 i valori di d delle singole linee (escluse le linee β) con le relative intensità; abbiamo preso come base di tale figura la scala logaritmica del diagramma di Hull. Certamente i due composti sono capaci di dare soluzioni solide fra di loro in tutti i rapporti, ma data la piccola differenza nei valori dei lati delle due celle elementari non abbiamo ritenuto il caso di procedere ad un esame in questo senso.

RIASSUNTO.

1) E' stato preparato per la prima volta l'arseniato di ittrio anidro per riscaldamento a 500° del prodotto ottenuto per precipitazione e che contiene 2 molecole d'acqua; a 310° il prodotto ne contiene una sola; ma la graduale perdita d'acqua col riscaldamento fa escludere che essa sia acqua di costituzione.

2) Il composto anidro è stato fotografato coi raggi X col metodo delle polveri e risulta appartenere al sistema tetragonale classe D_{4h}^{19} con una cella elementare contenente 4 molecole i cui lati sono $a = 6,890$ e $c = 6,269$. Il suo reticolo risulta della struttura tipica dello zirconio e la posizione degli atomi di ossigeno è definita dai parametri $u = 0,176$ e $v = 0,304$. La densità calcolata risulta uguale a 5.053, mentre quella sperimentale a 20° è uguale a 4,56₁.

3) E' stato preparato il fosfato di ittrio artificiale ed è stato fotografato con i raggi X confrontandolo con il fosfato di ittrio minerale o xenotimo; essi sono risultati strutturalmente identici. I lati della cella elementare calcolati dal fotogramma del fosfato artificiale sono $a = 6,862$ e $c = 6,174$ per cui la densità calcolata risulta essere 4,174 mentre la sperimentale è uguale 3,78₅.

4) E' stato dimostrato l'isomorfismo dei due composti.

5) In base alla posizione degli ioni di ossigeno, ittrio, arsenico e fosforo nei due reticoli (posizione dedotta mediante l'applicazione di alcune considerazioni geometriche che hanno permesso di stabilire delle espressioni generali in funzione delle costanti röntgenografiche) sono stati calcolati i raggi degli ioni in 1,027 Å (valore medio) per l'ittrio, 1,216 Å (valore medio) per l'ossigeno, 0,521 Å per l'arsenico pentavalente e 0,422 per il fosforo pentavalente.

6) Sono stati calcolati i raggi dei radicali AsO_4^{---} e PO_4^{---} che sono rispettivamente 1,738 Å e 1,638 Å.