

FERRARI A. e CAVALCA L.

Salí doppi e salí complessi.

La struttura di $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e di $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

La distinzione tra sale doppio e sale complesso non si può nettamente rilevare nella struttura reticolare, quale può essere determinata mediante l'esame roentgenografico. Riteniamo di poter affermare che la differenza fra le due categorie di composti sia legata al carattere elettrostatico degli elementi costituenti il reticolo: in ultima analisi gli atomi ionizzati per lo più con configurazione di gas nobile. Quando fra questi ve ne sono alcuni a forte carattere elettrostatico, essi possono attrarre fortemente particelle oppostamente cariche e circondarsi strettamente di esse così da formare edifici cristallini con aggruppamenti stabili anche in soluzione: questo è il caso della *formazione dei salí complessi*.

Con particelle a bassa valenza si possono formare solo degli edifici cristallini nei quali mancano gli aggruppamenti intimi precedenti e che quindi posti in soluzione si disgregano totalmente nelle singole unità costitutive: è questo il caso della *formazione dei salí doppi*.

Da quanto sopra esposto si deduce che sono possibili ioni complessi soltanto con elementi coordinatori a valenza elevata, in generale non inferiore a tre: BF_4' , AuCl_4' , PtCl_6'' , SiF_6'' , ecc..

Da questo punto di vista nulla differenzia questi ioni da quelli considerati semplici: CO_3'' , NO_3' , PO_4''' , SO_4'' , ecc.

Il non aver considerato l'impossibilità di esistere di ioni complessi con elemento coordinatore a bassa valenza ha condotto Groth a chiedersi quale dei due cationi è l'elemento coordinatore nei cloruri doppi di metalli bivalenti di formula $\text{Me}^I\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Me}^{II}\text{Cl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dove Me^I è Cd, Mn e Me^{II} è Ni, Mg.

Del composto $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NiCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ottenuto da von Hauer in cristalli verdi, tabulari secondo 0001, è stato eseguito un fotogramma di Laue sullà faccia (0001); tale

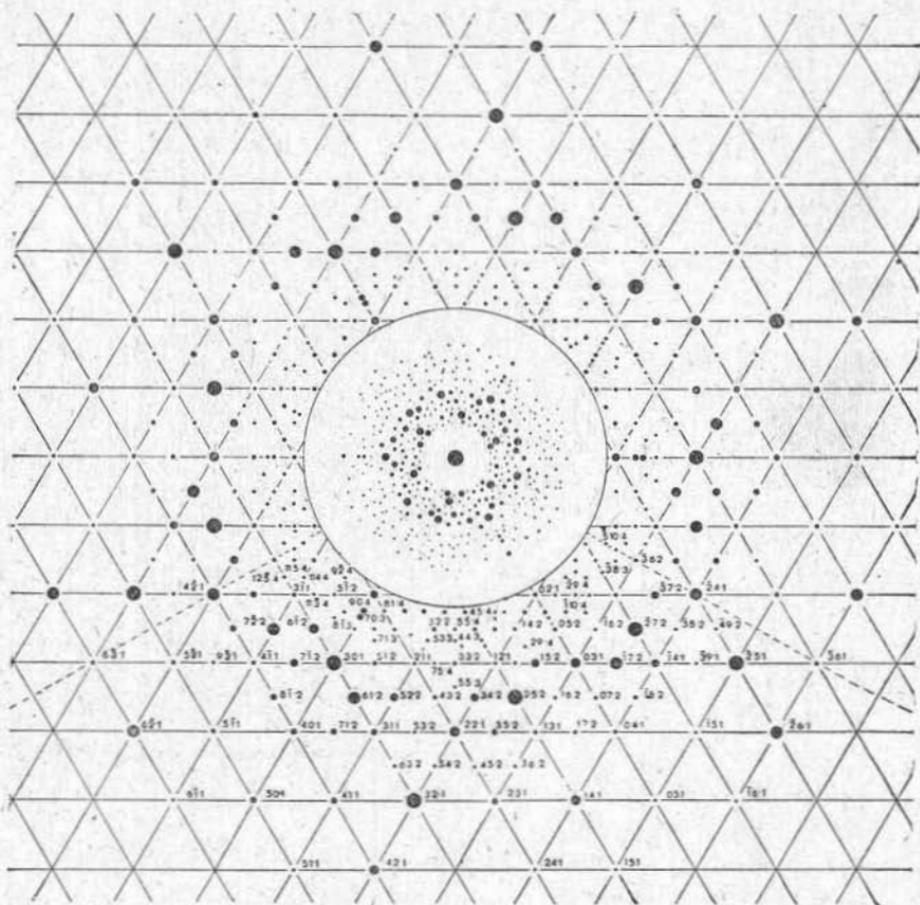


Fig. 1.

fotogramma è riportato schematicamente nella figura 1 insieme alla relativa proiezione gnomonica. La sua simmetria è evidentemente trigonale del gruppo di Laue C_{3i} , per cui i cristalli possono appartenere ad una delle classi cristal-

lografiche C_{3i} e C_3 . Poichè le riflessioni date da piani con indici (hkl) si presentano con qualsiasi valore degli indici e non soltanto con $h+k+l=3n$, i gruppi spaziali possibili si riducono soltanto a quattro e cioè:

$$C_{3i}(1), C_3(1), C_3(2), C_3(3).$$

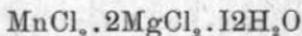
Per determinare le costanti reticolari e il numero di molecole per cella elementare (N) abbiamo eseguito due fotogrammi di Polanyi rispettivamente intorno agli assi y e z e abbiamo determinato la densità dei cristalli ($d=2,31$). Ecco i risultati:

$$a = 9,44 \text{ \AA} \quad c = 11,09 \text{ \AA} \quad c/a = 1,175 \quad N = 1,745 \rightarrow 2$$

Il rapporto assiale è in perfetto accordo con quello determinato cristallograficamente da Grailich.

I due cationi Cd^{++} debbono occupare nella cella elementare o una posizione di due punti o due di un punto; analogamente i quattro cationi Ni^{++} debbono occupare (in mancanza di una posizione di quattro punti nei gruppi spaziali in questione) due posizioni di due punti o quattro di un punto. Tali condizioni sono soddisfatte soltanto dai gruppi spaziali $C_{3i}(1)$ e $C_3(1)$, dei quali però soltanto il primo presenta la possibilità di disporre le ventiquattro molecole d'acqua ai vertici di quattro ottaedri. Riteniamo pertanto che il composto in esame debba appartenere al gruppo spaziale $C_{3i}(1)$.

Ad analoghi risultati siamo giunti studiando il composto



ottenuto da Gossner in cristalli rosei, molto deliquescenti, di abito esagonale con rapporto assiale $c/a = 1,1649$.

Il fotogramma di Laue sulla faccia (0001) benchè meno ricco di riflessioni è dello stesso tipo di quello del composto

precedente ed è riportato schematicamente insieme alla sua proiezione gnomonica nella figura 2. Fu pure eseguito un fotogramma di Polanyi intorno all'asse y e fu deter-

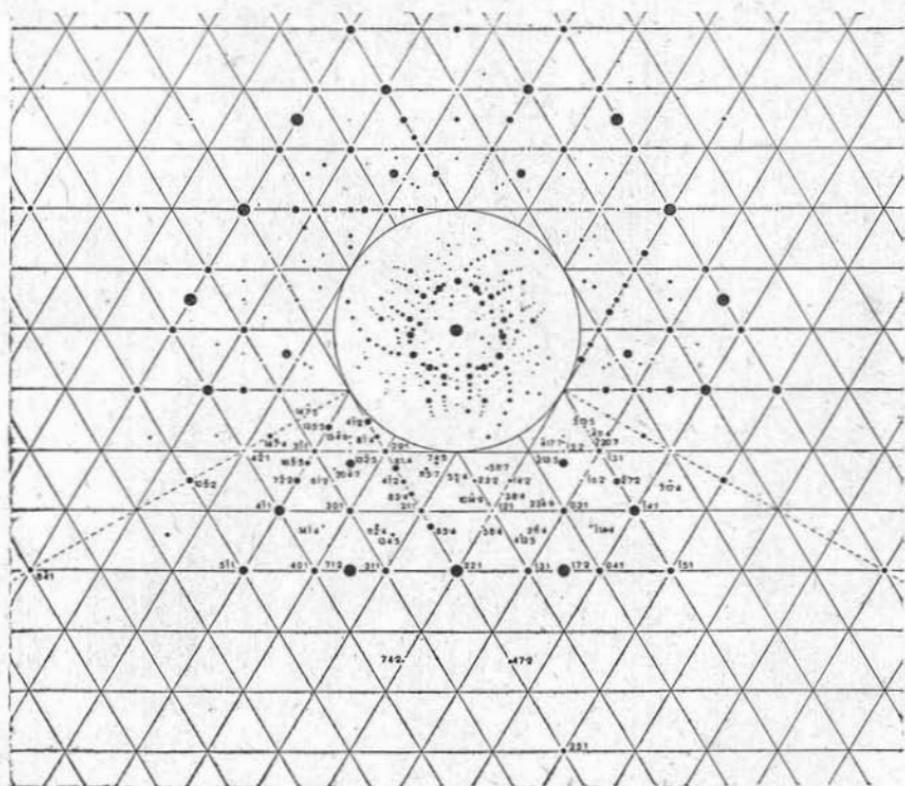


Fig. 2.

minata la densità dei cristalli ($d=1,802$). Abbiamo quindi ricavato i seguenti valori delle costanti reticolari:

$$a = 9,74 \text{ \AA} \quad c = 11,33 \text{ \AA} \quad N = 1,897 \sim 2.$$

Anche per questo composto si deve ritenere molto probabile il gruppo spaziale C_{3i} (1).

Parma, Istituti di Chimica Generale e di Mineralogia dell' Università.