

FERRARI A., CAVALCA L. e NARDELLI M.

La struttura dei ditionati di calcio, stronzio e piombo.

I ditionati tetraidrati di calcio, stronzio e piombo formano, secondo Groth, una serie di sali isomorfi che, secondo diversi AA., cristallizzano nella classe romboedrica oloassica D_2 e presentano potere rotatorio. Da questa serie di sali si discosta invece il ditionato tetraidrato di bario che verosimilmente cristallizza monoclinico, ma che, secondo Wyrouboff, può formare miscele isomorfe con i ditionati di calcio e di piombo.

Abbiamo preparato questi composti facendo reagire l'acido ditionico rispettivamente con gli idrati di calcio e di stronzio e con il carbonato di piombo e cristallizzando le soluzioni a temperatura ambiente su acido solforico. I cristalli ottenuti si presentano talvolta di dimensioni considerevoli, appiattiti, di aspetto esagonale o trigonale.

Non siamo riusciti a porre in evidenza il potere rotatorio neppure qualitativamente al microscopio polarizzatore usando la lamina di mica $1/4\lambda$, non possiamo però escluderne la presenza, dato che quello notato dai diversi AA. è molto debole ed è stato osservato in cristalli dello spessore di almeno 1 cm., cristalli che non siamo riusciti ad ottenere.

I cristalli sono stati sottoposti all'esame roentgenografico sia col metodo di Laue (per il solo sale di calcio) sia con quello di Polanyi.

Il fotogramma mostra la simmetria D_{6h} e quindi i ditionati isomorfi debbono appartenere ad una delle seguenti classi:



Trattandosi di un grado di simmetria superiore a quello determinato dall'abito dei cristalli ed essendo frequente in

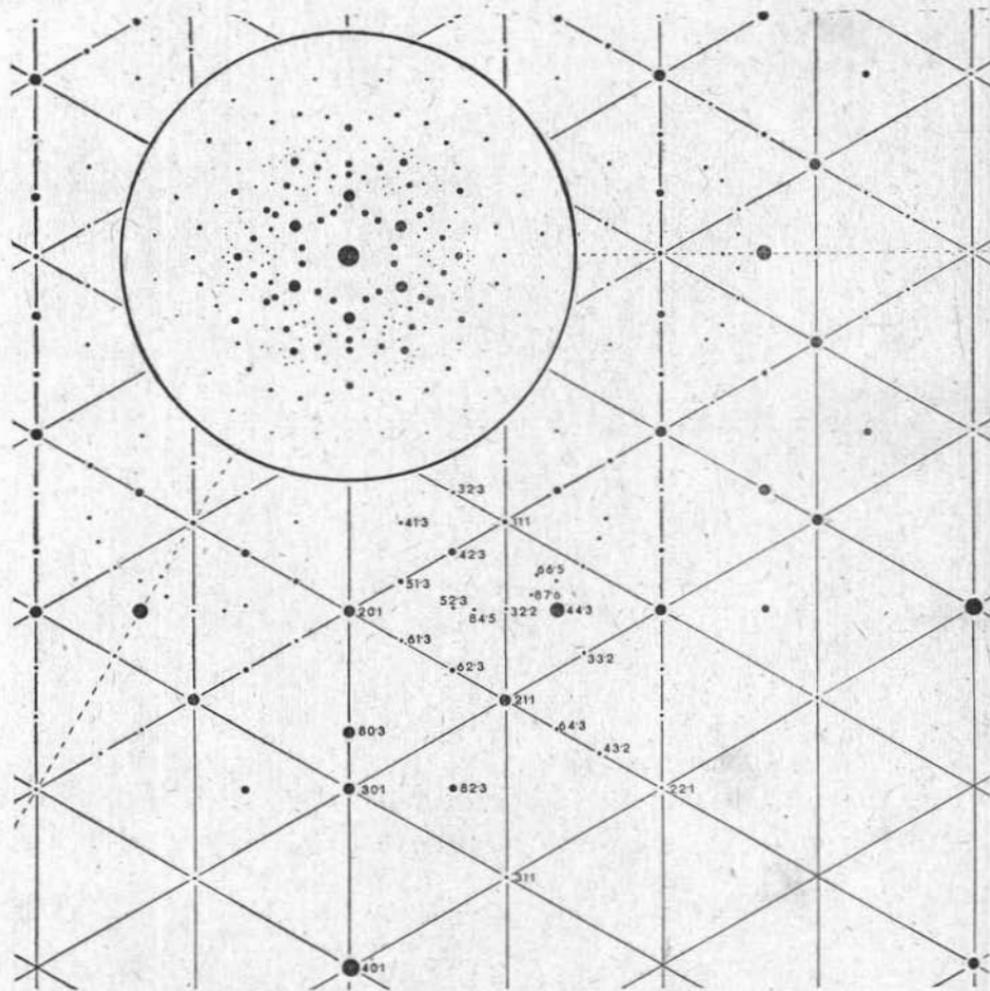


Fig. 1.

questi la comparsa di geminati può però sussistere il dubbio che la simmetria maggiore presentata dal fotogramma di Laue possa derivare dal fenomeno di geminazione.

Per il ditionato di piombo non abbiamo ottenuto cristalli privi di geminati, per cui il fotogramma relativo non si presenta calcolabile con sicurezza.

I valori più probabili delle costanti ricavati dai fotogrammi di Polanyi secondo l'asse binario sono i seguenti:

$$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4\text{S}_2\text{O}_6 \quad a = 12,41 \text{ \AA} ; \quad c = 18,72 \text{ \AA} ;$$

$$\text{N. molecole per cella} = 11,98 \rightarrow 12$$

$$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{S}_2\text{O}_6 \quad a = 12,84 \text{ \AA} ; \quad c = 19,28 \text{ \AA} ;$$

$$\text{N. molecole per cella} = 12,55 \rightarrow 12$$

Le riflessioni osservate tanto nel fotogramma di Polanyi quanto in quello di Laue hanno gli indici del seguente tipo:

h k l di tutti gli ordini

h h $\bar{2}h$ l » » » »

h 0 \bar{h} l » » » »

0 0 0 l con $l = 6n$.

In base a questi risultati i gruppi spaziali possibili sono i dieci seguenti:

$$D_{6h}(1) , \quad D_6(1-6) , \quad C_{6v}(1) , \quad D_{3h}(1,3).$$

Se si ammette la presenza del potere rotatorio, resterebbero possibili soltanto i gruppi spaziali della classe D_6 e fra questi in modo particolare quelli $D_6(2,3)$ che presentano le riflessioni 000l con $l = 6n$.

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