

UGO VENTRIGLIA

Studi strutturali sugli arseniuri di cobalto.

SOMMARIO. — L'A. ha interpretato i diagrammi delle polveri dei prodotti ottenuti per sintesi dal cobalto e dall'arsenico e per dearsenificazione sotto vuoto della skutterudite. Per alcuni di essi, come il CoAs e la fase più povera di arsenico è potuto giungere alla definizione completa della struttura; per gli altri come il Co_2As_3 , il Co_2As (β) ed il Co_3As ha riconosciuto la simmetria e le dimensioni della cella elementare ed ha potuto fare alcune considerazioni sulla loro struttura: tali ricerche gli hanno anche permesso di precisare la formula chimica da attribuire a quei prodotti per i quali esistevano ancora incertezze al riguardo.

L'A. ha anche riesaminato la struttura della skutterudite senza ricorrere ad ipotesi semplificative, ma applicando sia il metodo delle analisi patterson e fourier, che quello basato sulle distanze e quello basato sulle curve delle intensità.

SUMMARY. — The A. has interpreted the powder photographs of the products obtained by synthesis from kobalt and by distillation in vacuum of arsenic from skutterudite. For some of them, as CoAs and $\text{Co}_{63-85}\text{As}_{32-15}$ he has been able to define completely the structure; for the others, as Co_2As_3 , Co_2As and Co_3As , he has recognized the simmetry and the unit-cell dimensions and has made some considerations about the structure; these researches have permitted him also to define precisely the chemical formula for those arsenides of which existed yet some doubts.

The A. has also reexamined the skutterudite structure, by means either of the patterson and fourier methods, or by that based on the distances and by that based on the intensity curves.

GENERALITÀ.

Nel corso delle esperienze di sintesi sugli arseniuri di cobalto e di distillazione sotto vuoto della skutterudite ho ottenuto, come ho specificato in altra nota [6] vari arseniuri (Co_2As_3 , CoAs , Co_2As , Co_3As) che ho potuto distin-

guere fra loro sia per la composizione chimica, sia per il loro caratteristico diagramma delle polveri.

Questi diagrammi delle polveri, che sono risultati di grande utilità per la distinzione dei vari composti, sono stati anche utilizzati per ricavare da essi dati sulla simmetria dei prodotti ottenuti; per alcuni arseniuri è stato anche possibile giungere alla definizione completa della struttura.

Nell'ambito di queste ricerche, che fanno oggetto della presente nota, ho ritenuto opportuno anzitutto di riesaminare la struttura della skutterudite seguendo un procedimento del tutto generale non vincolato ad alcun elemento di simmetria.

I. - RIESAME DELLA STRUTTURA DELLA SKUTTERUDITE.

Premessa.

Il riesame della struttura della skutterudite proposta dall'Oftedal [5] è giustificato da considerazioni diverse fra le quali le più importanti sono:

a) Eliminare il dubbio che oltre la soluzione prospettata dall'Oftedal ne possa esistere qualche altra che, in accordo con i dati sperimentali, permetta di non escludere la possibilità di miscele isomorfe fra arseniuri di cobalto diversi: ciò tanto più in quanto l'Oftedal, pur riconoscendo che per la skutterudite permane la incertezza fra l'appartenenza alla classe pentagonododecaedrica-tetraedrica (T) e la classe diacisdodecaedrica (T_h), tralascia di prendere in esame la possibilità della cristallizzazione nella classe (T).

b) L'Oftedal nello stabilire le coordinate dei vari atomi si riferisce fundamentalmente all'effetto (400) che considera zero, dato che risulta assente nello spettro delle polveri. Ora in realtà tale effetto, come risulta dal diagramma di Weissenberg non è nullo, ma presenta una intensità che potrebbe dirsi, secondo le espressioni adottate da Oftedal, media debole: che una tale approssimazione sia lecita può stabilirsi solo quando si sia determinata che essa conduce alla unica soluzione possibile.

c) L'accordo tra la curva delle intensità sperimentali e quella delle teoriche non può costituire elemento probatorio poiché gli effetti relativi ai piani (hko) con indici pari risentono fortemente dell'influenza del colbalto, che è in posizione ben determinata: tale accordo sarebbe sempre abbastanza buono anche se la posizione dell'arsenico non corrispondesse esattamente a quella reale.

Classe di simmetria, dimensione della cella elementare, numero di molecole per cella elementare.

Il materiale sul quale ho eseguito le indagini strutturali è rappresentato da cristalli di skutterudite provenienti dalla miniera di Skutterud. Gli individui delle dimensioni di uno o due millimetri presentavano come forme semplici $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{301\}$, $\{130\}$, $\{121\}$, $\{211\}$.

Lo studio morfologico e le proiezioni laue, eseguite inviando i raggi X rad K_{Fe} normalmente alle facce (100) e (010) hanno confermato che per la skutterudite le classi possibili sono la diacisdodecaedrica (T_h) e la pentagonododecaedrica-tetraedrica (T). I diagrammi di Polany eseguiti sia con anticatodo di Cu che con anticatodo di Fe, ruotando il cristallo secondo l'asse [001] hanno permesso di confermare per la dimensione della cella elementare il valore $8,19 \text{ \AA} \pm 0,03$. Inoltre il diagramma di Polany con rotazione [110], che ha dato per questa direzione il periodo di identità $11,76 \text{ \AA}$, ed il diagramma di Polany con rotazione [111], che ha dato il valore $7,07 \text{ \AA}$, hanno permesso di confermare che il reticolo di Bravais per la skutterudite è centrato internamente.

Sulla base della misura del lato della cella e sulla base del peso specifico (6,79), anch'esso da me confermato, ho poi determinato che il numero di molecole contenute in una cella elementare è per il composto $CoAs_3$ uguale ad 8.

Gruppo spaziale.

Stabilito con l'ausilio dei lauediagrammi e dei Polany che la skutterudite appartiene alla classe diacisdodecaedrica (T_h) od a quella pentagonododecaedrica-tetraedrica

(T) e stabilito che il reticolo di Bravais è centrato internamente, gli unici gruppi spaziali possibili restano T_h^7 , T_h^5 , T^3 e T^3 . Dalla statistica degli indici presenti sui diagrammi di Weissenberg eseguiti secondo (001), (100) e (010), sia con anticatodo di Fe che di Mo, si vede che mentre rimangono possibili i gruppi spaziali T^3 , T^5 e T_h^5 , deve essere escluso il gruppo spaziale T_h^7 perché nel Weissenberg con rotazione [001] risultano presenti alcuni effetti come (330), (550), (310), (730) ecc. che nel gruppo spaziale T_h^7 dovrebbero essere sistematicamente assenti. Confermato che, sia in base alle ricerche morfologiche che a quelle roentgenografiche, restano possibili tre gruppi spaziali ho deciso di prendere in esame separatamente ciascuno di essi, iniziando l'esame da quello a più elevato grado di simmetria.

Proiezione patterson e fourier.

Sulla base delle intensità degli effetti quali risultano dalle misure effettuate sui diagrammi di Weissenberg, ho calcolato le proiezioni patterson relative ai piani (001) e (100); tali proiezioni (fig. 1), interpretate con l'ausilio del metodo delle immagini di Buerger e con quello delle sovrapposizioni di Clay e Clâstre, mettono in evidenza che gli otto atomi di cobalto debbono trovarsi nelle posizioni (1/4, 1/4, 1/4) mentre per i 24 atomi di arsenico risulterebbero due possibilità e cioè (7/48, 17/48, 0) e (7/48, 12/48, 0): per entrambi queste possibilità, delle quali una è la soluzione prospettata da Oftedal, le distanze sono in sufficiente buon accordo con la posizione dei massimi del patterson: per ambedue però permane un certo grado di incertezza dovuto alla sovrapposizione di più massimi ed alla esistenza nelle proiezioni patterson di piani di pseudosimmetria che aggiungono dei massimi fittizi.

Poiché dalle posizioni degli atomi di cobalto risulta che il contributo di questi atomi è nullo per i piani (hko) con h e k dispari, mentre è il massimo possibile per i piani con indici (hko) con h e k pari ho eseguito il calcolo della proiezione fourier per il piano (001) con le intensità sperimentali dei soli effetti relativi ai piani con indici h e k pari attribuendo

ad es:
sicura
per i
stesso
balto:
casi

in valo
ma in
basso
modific
tanto
dei ter
zione f
e paral

ad essi i segni relativi al contributo di cobalto. Tali segni sono sicuramente quelli dell'effettivo raggio riflesso per quegli effetti per i quali il contributo degli atomi di arsenico è o dello stesso segno o di entità inferiore a quello degli atomi di cobalto: una duplice possibilità rimarrebbe forse soltanto per i casi per i quali il contributo dell'arsenico fosse superiore,

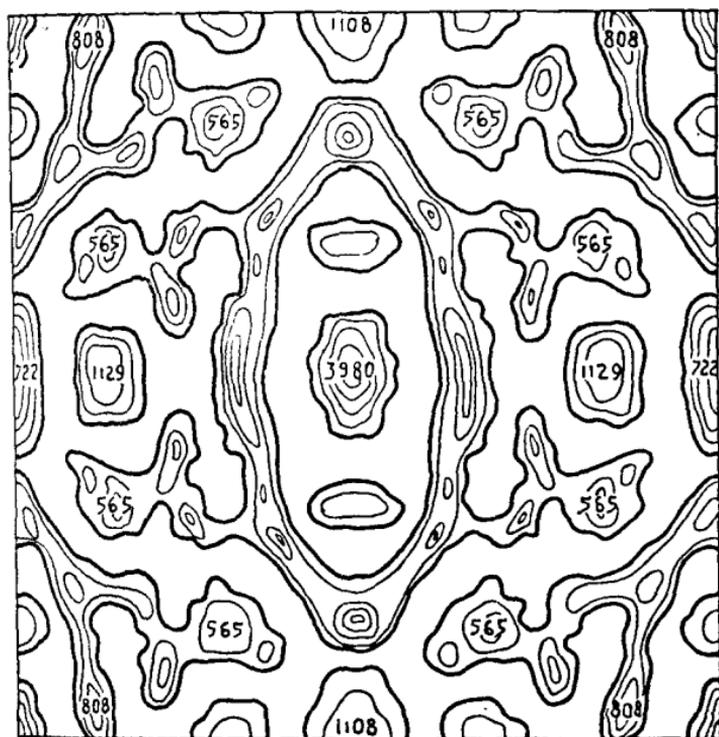


Fig. 1. - Proiezione patterson relativa al piano (001).

in valore assoluto, e di segno contrario a quello del cobalto, ma in quest'ultimo caso il valore risultante sarebbe molto basso per cui un eventuale errore del segno non potrebbe modificare sostanzialmente il risultato. Il tener conto soltanto dei termini pari ed il trascurare cioè il contributo dei termini con indici dispari importa l'aggiunta nella proiezione fourier di piani di simmetria ortogonali fra di loro e paralleli ai lati della cella elementare passanti per $(1/4, 1/4)$.

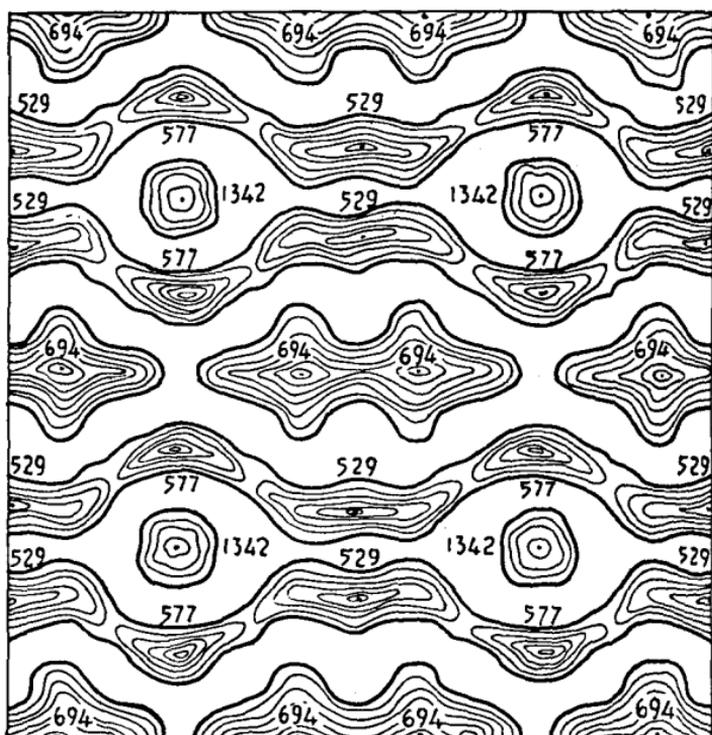


Fig. 2. — Proiezione fourier relativa al piano (001), calcolata con le intensità sperimentali dei piani con h e k pari e con i segni relativi al contributo del cobalto, posto in $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Il fourier che in tal modo si ottiene (fig. 2) presenta dei massimi che mostrano un miglior accordo con le coordinate $(7/48, 12/48, 0)$ che non con $(7/48, 17/48, 0)$. Naturalmente, come era da attendersi a causa della eliminazione dei termini con h e k dispari ed a causa dei non molti effetti a disposizione per il calcolo della proiezione fourier, l'approssimazione del metodo è piuttosto grossolana (1).

Accettate come approssimativamente esatte le posizioni degli atomi di arsenico su riportate, nel tentativo di ottenere una maggiore precisione per le coordinate degli

(1) Il miglior accordo con le coordinate $(7/48, 12/48, 0)$ può essere dovuto alla aggiunta nella proiezione fourier dei suricordati piani di simmetria.

Fig. lat. dal
 atomi di
 fourier
 tensità,
 indici p
 attribue
 dal calco
 all'arsen
 zuto un
 cedente
 hanno si
 tali risp
 nel prim
 dicativi.

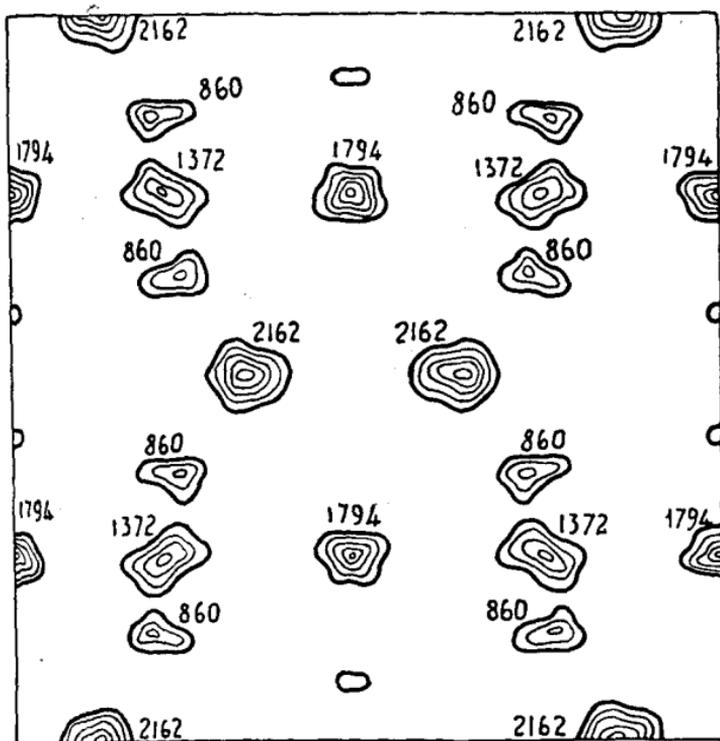


Fig. 3. - Proiezione fourier relativa al piano (001), calcolata con le intensità sperimentali e con i segni ottenuti dal calcolo dando al Co le coordinate $(1/4, 1/4, 1/4)$ ed all'As $(7/48, 12/48, 0)$.

presenta
le coor-
Natu-
razione
ti effetti
'appros-
posizioni
ativo di
te degli
può essere
i piani d

atomi di arsenico, ho eseguito il calcolo della stessa proiezione fourier utilizzando però tutti i valori sperimentali delle intensità, sia cioè quelli dovuti alla riflessione dei piani con indici pari che quelli relativi a piani con indici dispari ed attribuendo a queste intensità sperimentali i segni ottenuti dal calcolo dando al cobalto le coordinate $(1/4, 1/4, 1/4)$ ed all'arsenico le coordinate $(7/48, 12/48, 0)$: in tal modo ho ottenuto una maggiore precisione rispetto alla proiezione precedente in quanto ho potuto eliminare i massimi che non hanno significato fisico, ma che sono i simmetrici di quelli reali rispetto ai piani di simmetria arbitrariamente aggiunti nel primo fourier, mentre ho potuto rafforzare i massimi indicativi. La proiezione fourier così ottenuta (fig. 3), cor-

risponde esattamente alle ipotesi di partenza relative alle posizioni degli atomi di Co e di As (1).

Ho eseguito il calcolo della proiezione fourier con i dati sperimentali e con i segni ricavati dal calcolo anche nella

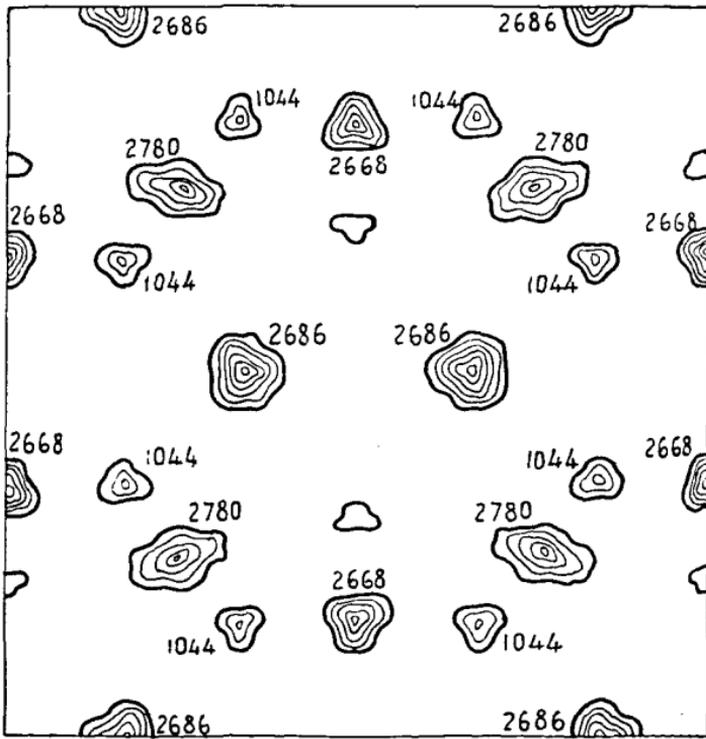


Fig. 4. - Proiezione fourier relativa al piano (001), calcolata con le intensità sperimentali e con i segni ottenuti dal calcolo dando al Co le coordinate $(1/4, 1/4, 1/4)$ ed all'As $(7/48, 17/48, 0)$.

ammissione delle coordinate $(7/48), 17/48, 0)$ per l'arsenico e pure in questo caso ho riscontrato i massimi corrispondenti all'ipotesi ammessa (fig. 4) ed altri di intensità minore non significativi.

(1) In questa proiezione compaiono anche alcuni massimi di minore intensità che non sono in relazione con la struttura assegnata: mi sono potuto tuttavia rendere conto che essi sono dovuti al fatto che i termini introdotti per il calcolo erano pochi in relazione alla convergenza della

D
tura
patte
gruppi
del co
sibili
mento
non g
senicc
modif

Curve

Vi
ritenu
di inte
una c
drati
nel co
i valo
posizio
cordar
effetti
soprat
dell'ar
gli effe
nella r
per tu
generic
le coor
maggio
6/48,
denza
lati ne

serie: ca
mini, ma
minati c
to ritro

alle
dati
nella

Da quanto fin qui detto riguardo allo studio della struttura della skutterudite, basato sull'esame delle proiezioni patterson e fourier si può concludere che nell'ipotesi del gruppo spaziale T_h^5 risulta stabilito che mentre la posizione del cobalto è ben precisabile, per l'arsenico, restano ammissibili due possibilità che differiscono soltanto per relativamente piccoli spostamenti di una sola coordinata: data la non grande differenza nella disposizione degli atomi di arsenico non può parlarsi di due diverse soluzioni, ma di due modificazioni leggermente differenti di una stessa soluzione.

Curve di intensità.

ul-
ti
al-

arsenico
condenti
ore non

Visti i risultati delle proiezioni patterson e fourier ho ritenuto opportuno di ricorrere anche al metodo delle curve di intensità. Questo metodo consiste ovviamente nel costruire una curva diagrammando in funzione di θ i valori dei quadrati dei fattori di struttura ottenuti sperimentalmente e nel confrontare questa curva con altra analoga ottenuta per i valori dei quadrati dei fattori di struttura calcolati per le posizioni ammesse degli atomi presenti nella struttura. Ricordando che gli atomi di cobalto non contribuiscono agli effetti dei piani con h e k dispari e che la incertezza si ha soprattutto per una delle coordinate dell'atomo generico dell'arsenico è ovvia la convenienza di confrontare soltanto gli effetti dei piani con indici h e k dispari. Per mantenermi nella massima generalità, ho calcolato le curve sperimentali per tutti i possibili valori delle coordinate (x, y) dell'atomo generico di arsenico. Così facendo ho potuto constatare che le coordinate degli atomi di arsenico per le quali si osserva maggior accordo tra dati sperimentali e dati calcolati sono $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0)$ valori molto prossimi a quelli messi in evidenza con le proiezioni patterson e fourier. I valori calcolati nella supposizione che gli atomi di arsenico occupano le

li minore
mi sono
i termini
nza della

serie: calcolando infatti di nuovo la proiezione fourier con gli stessi termini, ma assegnando ad essi sia i valori delle intensità che i segni determinati dal calcolo, dando al Co e all'As le coordinate sopra ammesse, ho ritrovato nelle medesime posizioni gli stessi massimi non significativi.

posizioni $(7/48, 17/48, 0)$ ed equivalenti non sono invece in buon accordo con i dati sperimentali.

Metodo delle distanze.

Per determinare le coordinate degli atomi di arsenico ho impiegato infine anche il metodo delle distanze. Partendo dal presupposto che i legami nella skutterudite sono covalenti o covalente-metallici, ho ammesso che per le distanze (Co-Co), (As-Co) e (As-As) fra atomi a contatto debbono essere assunti rispettivamente i valori 2.24, 2.35 e 2.46 Å pari cioè alla somma dei raggi atomici. Riferendomi a tali valori delle distanze, ho determinato le possibili coordinate che possono presentare nella skutterudite gli atomi di As posto il Co in posizione $(1/4, 1/4, 1/4)$ in modo che non esistano nella cella elementare atomi a distanza inferiore a quelle sopra ammesse. Con considerazioni puramente geometriche ho potuto così riconoscere che il possibile campo dell'arsenico è molto limitato: esso tuttavia comprende sia il punto di coordinate $(7/48, 12/48, 0)$ che quello di coordinate $(7/48, 17/48, 0)$.

Discussione di altre possibilità relative al gruppo spaziale T_4^1 .

Nelle considerazioni sopra esposte ho esaminato le varie possibilità nel presupposto che il cobalto occupi otto posizioni equivalenti particolari e considerando i 24 atomi di arsenico tutti equivalenti fra loro. Sebbene questa supposizione sia molto plausibile non può escludersi in via assoluta, che gli atomi di arsenico non siano tutti equivalenti fra di loro. Ho potuto però facilmente stabilire che in tutti i casi ai quali si perverrebbe in questa ammissione (1) le disposizioni degli atomi di arsenico corrisponderebbero ad un maggior grado di simmetria di quello relativo al gruppo T_4^1 e ciò in netto contrasto con i dati sperimentali.

(1) Secondo i simboli delle tabelle internazionali i casi possibili sarebbero: I) 16 (*l*) + 6 (*b*) + 2 (*a*); II) 12 (*d*) + 12 (*d*); III) 12 (*c*) + 12 (*c*); IV) 12 (*d*) + 12 (*c*).

Esame
Es
mission
le poss
gruppi
geometri
presente
alla cor
cristalli
quali si
spaziale
per gli a
molto ri
da consi
spaziale
che ricor
del camp
Co ed è
relazione
alle forz
en che i
4 1/4).
corrispon
atomi di
za e le
si ristret
arsenico
conclusion
In bas
te da me
ze alla
quodod
perviene
to le me
bene es
Periodico di

Esame dei gruppi spaziali T^3 e T^5 .

Esaminata quale struttura risulta possibile nell'ammissione del gruppo spaziale T_h^5 sono passato ad esaminare le possibilità che possono presentarsi nell'ammissione dei gruppi spaziali T^3 e T^5 . Con considerazioni di carattere geometrico, tenendo conto delle minime distanze che possono presentarsi fra atomi di cobalto e di arsenico sono giunto alla conclusione che anche nell'ipotesi che la skutterudite cristallizzi in uno di questi gruppi spaziali le strutture alle quali si perviene sono identiche a quella trovata per il gruppo spaziale T_h^5 . L'unica differenza consiste nella possibilità per gli atomi di cobalto di spostarsi leggermente in un intorno molto ristretto della posizione $(1/4, 1/4, 1/4)$ che invece è da considerare ben determinata nell'ammissione del gruppo spaziale T_h^5 . La posizione suddetta per l'atomo di cobalto che riconduce al gruppo spaziale T_h^5 ricade tuttavia al centro del campo di variazione possibile per le coordinate (x, x, x) del Co ed è da considerare come la posizione più probabile in relazione alla uniformità delle distanze e quindi all'equilibrio delle forze agenti ed infine ai risultati della posizione patтерна che indicano per gli atomi di cobalto la posizione $(1/4, 1/4, 1/4)$. Al variare della posizione degli atomi di cobalto corrisponde ovviamente una variazione nella posizione degli atomi di As: tale variazione tuttavia è sempre molto limitata e le posizioni di volta in volta occupate si trovano in un ristretto intorno della posizione che l'atomo generico di arsenico occupa nell'ammissione del gruppo spaziale T_h^5 .

Conclusioni sulla struttura della skutterudite.

In base a tutte le ricerche morfologiche e roentgenografiche da me eseguite risulta che la skutterudite può appartenere alla classe diacisdodecaedrica (T_h) od a quella pentagonododecaedrica tetraedrica (T). Le strutture alle quali si perviene tuttavia nei tre gruppi spaziali possibili T_h^5 , T^3 e T^5 sono le medesime: nei gruppi a minore simmetria (T^3 e T^5) non esiste un maggior grado di libertà le posizioni pos-

sono variare solo entro un campo molto ristretto, avente come centro le posizioni compatibili con il gruppo spaziale T_2^2 e quelle indicate dalla proiezione patterson. Ne segue che viene avvalorata l'opinione che la simmetria è quella del gruppo spaziale T_2^5 . Per quanto riguarda la struttura come conclusione del nostro studio si può precisare che la struttura prospettata dall'Oftedal è in sostanza l'unica possibile: Co in $(1/4, 1/4, 1/4)$ e As in $(7/48, 17/48, 0)$; essa tuttavia risulterebbe forse in miglior accordo con i dati sperimentali se in essa si modificasse alquanto una delle coordinate dell'atomo generico di arsenico ($12/48$ invece di $17/48$). Questa leggera modifica non altererebbe sostanzialmente la struttura assegnata alla skutterudite: soltanto il cobalto invece di trovarsi al centro di un ottaedro perfetto con distanze Co-As 2.55 \AA si troverebbe al centro di un ottaedro non perfetto con distanza Co-As 2.23 \AA . Inoltre con questa variazione non esisterebbero più dei quadrati di atomi di arsenico, ma gli atomi di arsenico sarebbero posti ai vertici di un rettangolo di lati rispettivamente 2.55 \AA e 4.09 \AA ; ciascun atomo presenterebbe invece uguale distanza da quattro atomi di arsenico dai quali disterebbe 2.53 \AA e da due atomi di cobalto dai quali disterebbe 2.23 \AA . Il valore 2.23 \AA per la distanza Co-As leggermente inferiore al valore della somma dei raggi atomici del cobalto e dell'arsenico, e la deformazione del poliedro di coordinazione del cobalto sono tuttavia elementi a sfavore della modifica delle coordinate consigliata dal migliore accordo fra dati sperimentali e dati calcolati.

II. - STUDIO DEL COMPOSTO CoAs.

Simmetria e dimensioni della cella elementare.

Questo composto è stato da me ottenuto sia per sintesi diretta dal cobalto e dall'arsenico che per dearsenificazione della skutterudite [6]: di esso era già nota la esistenza [2, 3] ma ne era stata definita soltanto, per confronto con diagrammi delle polveri di sostanze note (MnP), la simmetria rombica [7].

Indici
 N. In s
 1)
 2*)
 3)
 4)
 5*) a
 6*) a
 7*) a
 8) m
 9) m
 10)
 11*) J
 12*) de
 13) m
 14) m
 15*) da
 16) m
 17) mc
 18*) d.
 19) mc
 dl. deb
 (*) Gli
 ottenuto con
 (s) I v.
 = 3.51 Å.

TABELLA I.

Indici dei piani riflettenti osservati nel diagramma delle polveri del CoAs con anticadoto Fe

N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	$d_{hkl}^{(1)}$ calc.	hkl	N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	d_{hkl} calc.	hkl
1	<i>m.</i>	2,84	2,84	200	20	<i>md.</i>	1,28	1,28	411
2*	<i>d.</i>	2,70						1,27	040
3	<i>f.</i>	2,59	2,58	111	21	<i>d.</i>	1,26	1,26	330
4	<i>m.</i>	2,54	2,54	020	22	<i>md.</i>	1,23	1,24	420, 140
5*	<i>dd.</i>	2,33			23	<i>m.</i>	1,21	1,19	132
6*	<i>dd.</i>	2,26			24*	<i>dd.</i>	1,18		
7*	<i>d.</i>	2,17			25	<i>d.</i>	1,16	1,16	240
8	<i>m.</i>	2,11	2,05	021	26	<i>m.</i>	1,11	1,11	402, 510
9	<i>m.</i>	2,05	2,02	211	27	<i>d.</i>	1,10	1,10	241
10	<i>f.</i>	1,97	1,93	121	28	<i>md.</i>	1,09	1,09	430, 501
11*	<i>dd.</i>	1,91			29	<i>f.</i>	1,07	1,08	412
12*	<i>dd.</i>	1,87			30	<i>dd.</i>	1,06	1,06	511, 023
13	<i>m.</i>	1,74	1,75	002	31	<i>dd.</i>	1,058	1,057	213
14	<i>m.</i>	1,70	1,67	221	32	<i>f.</i>	1,045	1,045	123
15*	<i>dd.</i>	1,68			33	<i>d.</i>	1,032	1,040	431
16	<i>m.</i>	1,50	1,52	320	34	<i>dd.</i>	1,021	1,024	332, 024
			1,49	202	35	<i>f.</i>	1,00	1,00	303, 150
17	<i>md.</i>	1,43	1,43	212					422
			1,42	400	36	<i>d.</i>	0,997	0,995	521
18*	<i>d.</i>	1,41			37	<i>dd.</i>	0,990	0,993	223
19	<i>md.</i>	1,30	1,29	222	38	<i>m.</i>	0,970	0,976	313, 043

dd. debolissima; *d.* debole; *md.* medio debole; *m.* medio; *f.* forte.

(*) Gli effetti indicati con asterisco risultano relativi alla rad. FeK β ; naturalmente non si tiene conto di essi nei calcoli delle distanze reticolari.

(1) I valori d_{hkl} calcolati si riferiscono alle costanti reticolari: $a_0 = 5,68 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,08 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,51 \text{ \AA}$.

vente
ale T_i
e che
a del
come
ittura
e: Co
ttavia
entali
e del-
questa
strut-
invece
stanze
o non
questa
mi di
vertici
0,9 Å;
za da
e da
valore
valore
nico, e
obalto
coordin-
entali
sintesi
cazione
2, 3] ma
grammi
bica [7].

Nell'affrontare lo studio di questo composto, eliminata la possibilità che il diagramma Debye-Sherer del CoAs potesse essere interpretato accettando una simmetria monometrica o tetragonale, ho tentato di interpretare il detto diagramma accettando la simmetria rombica. Dovendo proseguire per tentativi anzitutto ho escluso la possibilità di assegnare ai primi tre effetti (vedi tabella I) corrispondenti a distanze reticolari $2,84 \text{ \AA}$, $2,59 \text{ \AA}$, $2,5 \text{ \AA}$ gli indici (100), (010) e (001): infatti in tale supposizione nella cella elementare gli atomi di cobalto e di arsenico si sarebbero venuti a trovare ad una distanza reciproca non compatibile con i valori dei loro raggi atomici. Ho riferito allora i primi tre effetti ai piani (200), (020) e (002) ottenendo di conseguenza per le dimensioni della cella elementare $a_0 = 5,68 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,18 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,08 \text{ \AA}$. In questa ammissione applicando

la espressione $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2}}$ mi sono cal-

colato i valori di d_{hkl} per i differenti piani (hkl) ed ho confrontato i valori calcolati con quelli sperimentali: non avendo ottenuto sufficiente accordo fra queste due serie di valori ho dovuto considerare inesatta anche questa soluzione.

Ho invece ottenuto un completo accordo attribuendo i primi tre effetti ai piani aventi rispettivamente gli indici (200), (111) e (020) e di conseguenza attribuendo gli indici (002) all'effetto corrispondente alla distanza reticolare $1,74$: tale accordo è ben evidente nella tabella acclusa nella quale sono riportati i valori delle distanze d_{hkl} sperimentali e quelli calcolati corrispondenti.

I valori da attribuire alle lunghezze dei lati della cella elementare risultano quindi: $a_0 = 5,68 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,08 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,51 \text{ \AA}$.

Stabilite le dimensioni della cella elementare e noto il peso specifico ($\sim 7,9$) ho stabilito che il numero di molecole contenute in questa è quattro. Inoltre ho riconosciuto gli indici (hkl) dei piani corrispondenti agli effetti presenti nel diagramma di Debye Sherer ed ho potuto quindi accertarmi che essi soddisfano alle condizioni di estinzione siste-

mat
dersi
spazi
sono
delle
spazi
logia

Deter

No
per co
degli

1/2
1/2 +

La
tanto l
in qua
a piani
e ciò u
L'ip
sola de
occupir
ticolari
variazic
avendo
sperime
Resta c
posizion
ed altre
valori d
dalla os
tenso d
e che q

matica richieste dal gruppo spaziale D_{2h}^{16} . Non può escludersi in modo assoluto l'appartenenza a qualche altro gruppo spaziale in quanto per stabilire le estinzioni sistematiche mi sono basato sulla *assenza* e non sulla *presenza* nel diagramma delle polveri di alcuni effetti. L'appartenenza al gruppo spaziale D_{2h}^{16} comunque è in accordo con la segnalata analogia con il composto MnP.

Determinazione delle coordinate del Co e dell'As.

Noto il gruppo spaziale (D_{2h}^{16}) ed il numero di molecole per cella elementare ($Z = 4$) le possibilità per la posizione degli atomi di Co e di As si riducono alle seguenti:

- a) $0, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $1/2, 0, 1/2$; $1/2, 1/2, 1/2$;
- b) $0, 0, 1/2$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 0$;
 $1/2, 1/2, 0$;
- c) $x, y, 1/4$; $1/2 - x, y + 1/2, 1/4$; $x, y, 3/4$;
 $1/2 + x, 1/2 - y, 3/4$.

La possibilità che gli atomi di Co e di As occupino soltanto le posizioni a) e b) deve però essere eliminata senz'altro in quanto in tal caso si avrebbero soltanto effetti relativi a piani con indici (hkl) tali che $h + k + l = 2n$ e $k = 2n$ e ciò in contrasto con i dati sperimentali.

L'ipotesi che gli atomi di Co e quelli di As occupino una sola delle due posizioni a) e b) mentre i rimanenti atomi occupino una posizione c) si è potuta esaminare senza particolari difficoltà, dato che essa importa la possibilità di variazione di sole due varianti (x ed y degli atomi c): non avendosi avuto accordo fra le intensità calcolate e quelle sperimentali ho dovuto eliminare anche tale possibilità. Resta quindi da esaminare per tutti gli atomi Co ed As la posizione c) con due parametri indipendenti per il cobalto ed altrettanti per l'arsenico. Per tentare di determinare i valori da attribuire a queste quattro incognite sono partito dalla osservazione che l'effetto relativo a (111) è il più intenso di tutti quelli presenti nel diagramma delle polveri e che quindi la disposizione degli atomi deve essere tale da

rendere elevato il fattore di struttura relativo a detto piano (III), da rendere elevata cioè l'espressione

$$S = 4f_{Co} (\cos 2x \sin 2y) + 4f_{As} (\cos 2x \sin 2y).$$

Evidentemente questa espressione assume valori elevati quando i due termini hanno ciascuno valori elevati e quando sono di eguale segno. Per individuare il campo di varia-

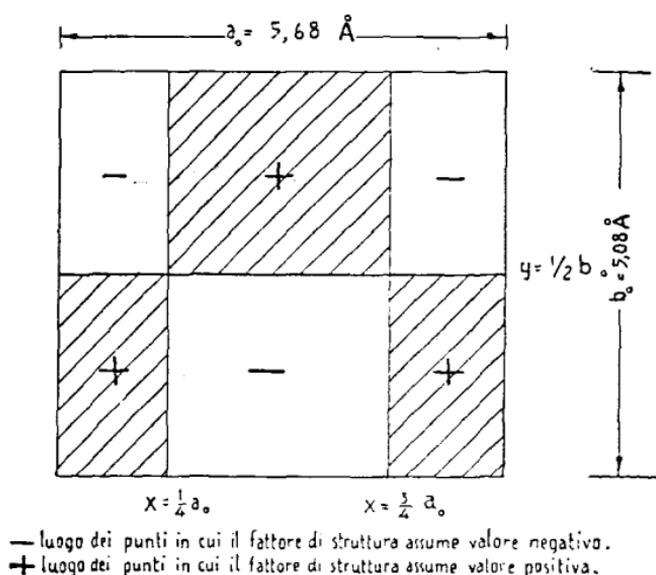


Fig. 5.

bilità delle coordinate del Co e del As in modo che i due termini assumano lo stesso segno ho anzitutto ricercato i valori che annullano l'espressione $\cos 2x \sin 2y$ ed ho trovato che essi corrispondono ai punti che giacciono sulle rette $x = 1/4$, $x = 3/4$, $y = 0$ e $y = 1/2$. Tali rette suddividono la proiezione sul piano xy della cella elementare in sei parti in tre delle quali l'espressione suddetta acquista valore negativo e nelle altre valore positivo (vedi fig. 5): le proiezioni degli atomi indipendenti di Co e di As dovranno dunque occupare posizioni che rientrano tutte o nel campo positivo od in quello negativo. Poiché d'altronde i due campi sono equivalenti, potendosi passare dall'uno all'altro per semplice

trasle
nelle
e cioè
cato i
il val
(1/2,
la sin
di cot
zioni
anzi s
posizi
atomi
distan
immez
cobalt
So:
recipro
quanti
atomi
vare d
atomi
uno sc
anche
atomo
fra i lo
alla sc
allora
piano
centro
cerchio
riduare
cerchio
dinate
punti c
stesso.

(1) l
posizioni
(1/4, 0)

traslazione dell'origine delle coordinate, mi sono riferito nelle considerazioni seguenti ad uno soltanto dei due campi e cioè a quello negativo. In questo campo ho anzitutto ricercato i punti per i quali l'espressione $\cos 2x \sin 2y$ acquista il valore massimo. Avendo trovato i due punti $(0, 3/4)$ e $(1/2, 1/4)$ che sono due posizioni fra loro equivalenti secondo la simmetria del gruppo spaziale D_{16}^{2h} ne segue che gli atomi di cobalto ed arsenico non possono trovarsi entrambi in posizioni tali da rendere massima la suddetta espressione ed anzi se un elemento (per esempio l'arsenico) si trova nella posizione suindicata o nei dintorni di essa la posizione degli atomi dell'altro metallo (cobalto) si dovrà trovare molto distante da essa. Ne risulta che per questa strada non è immediatamente determinabile la posizione degli atomi di cobalto e di arsenico.

Sono ricorso allora a considerazioni basate sulle distanze reciproche degli atomi di cobalto e di arsenico. In base a quanto già detto relativamente alle posizioni possibili degli atomi risulta che per ogni cella elementare si debbono trovare due atomi di Co e due di As sul piano $z = 1/4$ e gli altri atomi sul piano $z = 3/4$. Limitandoci a considerare dapprima uno solo di questi piani (per esempio $z = 1/4$) risulta, date anche le dimensioni della cella, che su detto piano ogni atomo di Co deve collegarsi ai due atomi di As e pertanto fra i loro centri deve esistere la distanza di circa $2,35 \text{ \AA}$ pari alla somma dei raggi del cobalto e dell'arsenico. Fissata allora arbitrariamente una posizione del cobalto (1) sul piano xy ho tracciato un cerchio lungo dei punti aventi dal centro del Co una distanza di $2,35 \text{ \AA}$. Poiché su questo cerchio dovranno trovarsi due atomi di arsenico, per individuare la loro posizione ho ricercato per ciascun punto del cerchio (di coordinate $x, y, 1/4$) il suo equivalente (di coordinate $1/2 - x, 1/2 + y, 1/4$) ed ho individuato fra tutti i punti del cerchio quello il cui equivalente giace sul cerchio stesso. Ripetendo questo procedimento, variando le coor-

(1) Per ragioni di simmetria basta limitarci a considerare per le posizioni del cobalto quelle comprese nel rettangolo delimitato dai punti $(1/4, 0)$, $(1/4, 1/2)$ e $(1/2, 1/2)$.

dinate prescelte per il cobalto, si viene a stabilire una corrispondenza fra ogni posizione possibile per l'atomo di cobalto e quelle possibili per gli atomi di arsenico. Per riconoscere poi tra tutte queste possibili posizioni quelle che presumibilmente sono le vere degli atomi di Co e di As, ho dovuto ancora, per ogni posizione dell'atomo di cobalto e per le corrispondenti dei due atomi di arsenico, determinare le coordinate degli altri due atomi di arsenico equivalenti che giacciono sul piano $z = 3/4$. Fra tutte le possibili posizioni degli atomi di cobalto e dei corrispondenti atomi di arsenico esiste una sola posizione per la quale tutti e quattro gli atomi di arsenico si trovano ad una distanza pari a $2,35 \text{ \AA}$ dall'atomo di cobalto corrispondente. Questa posizione è presumibilmente la soluzione cercata. Dalla costruzione fatta risulta che la posizione dell'atomo di cobalto per cui sono soddisfatte le suesposte condizioni ha le coordinate $(1/4, 1/2, 1/4)$ (1), mentre le corrispondenti coordinate dell'atomo di arsenico sono $(3/5, 1/4, 1/4)$.

Ottenuta la soluzione prospettata con il metodo suesposto, basato esclusivamente su considerazioni di distanze fra atomi Co ed atomi di As, per accertare l'attendibilità della soluzione ottenuta, ho calcolato i valori teorici dell'intensità relativa a ciascun effetto in base alle coordinate su riportate ed ho confrontato questi valori con quelli misurati con il fotometro sul diagramma delle polveri. L'accordo, come risulta anche dal grafico, è sufficiente per far ritenere giusta la soluzione prospettata (vedi fig. 6).

Motivo strutturale.

La struttura alla quale si perviene per il composto CoAs (fig. 7) (gruppo spaziale D_{2h}^{16} , coordinate di tipo c) e cioè

(1) Ho preferito il metodo grafico all'equivalente metodo analitico perché più spedito e meno laborioso; la soluzione alla quale si sarebbe pervenuti sarebbe stata comunque la medesima. Naturalmente il metodo grafico importa delle approssimazioni più grossolane, ma comunque sufficienti data anche l'arbitrarietà del valore, $2,35 \text{ \AA}$ assunto per le distanze Co — As.

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0

• val
• val

Fig. 6

ri-
to
ere
ni-
to
le
or-
ac-
egli
iste
i di
omo
ibil-
ulta
atte
(1),
nico

osto,
tomi
solu-
nsità
rtate
on il
come
giusta

Co.As
e cioè

malitico
sarebbe
metodo
que sui-
per le di-

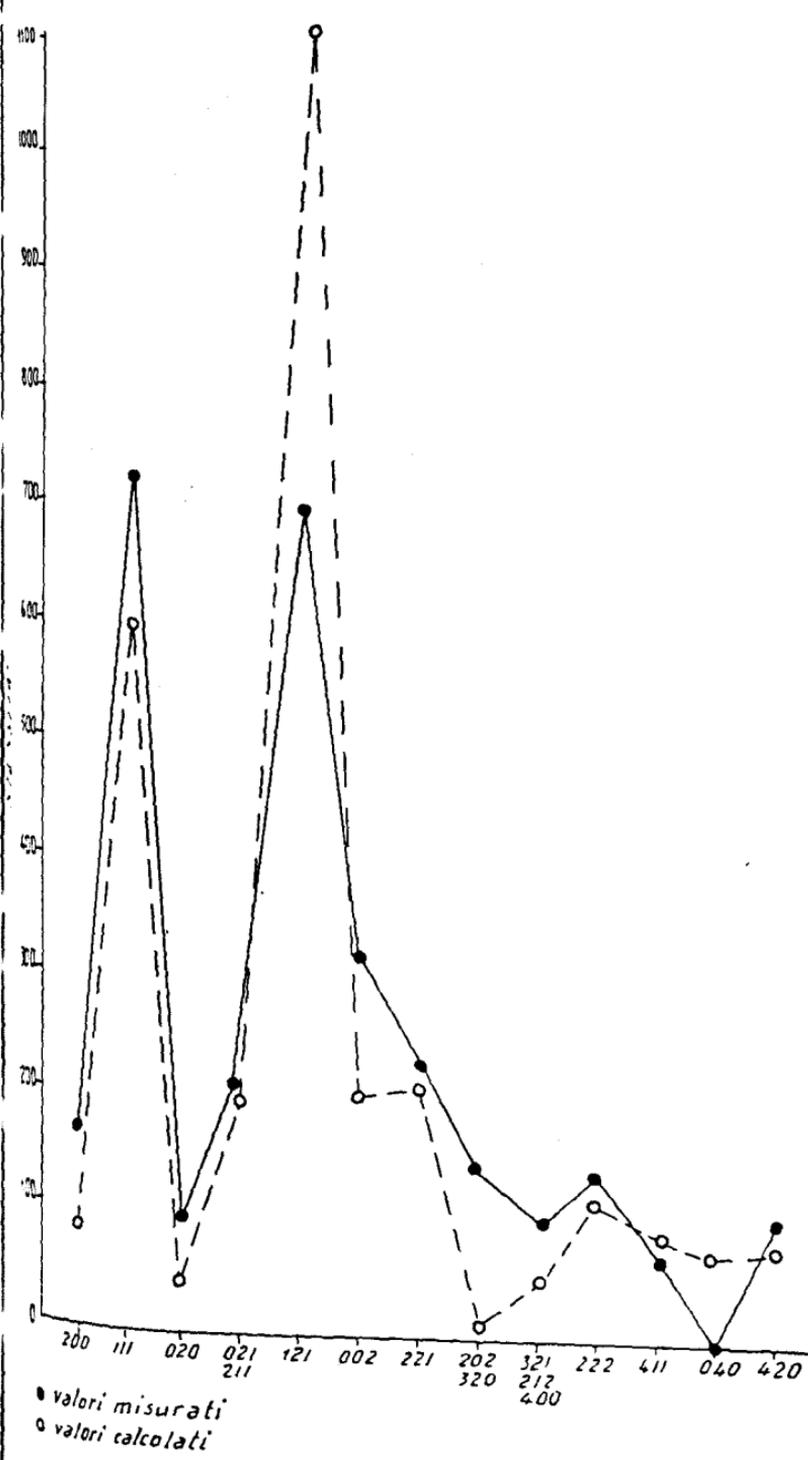


Fig. 6. - Curve delle intensità degli effetti (hkl) osservati nel diagramma delle polveri del CoAs.

$(x, y, 1/4)$ con $x = 1/4$ e $y = 1/2$ per il cobalto e con $x = 3/5, y = 1/4$ per l'As) è caratterizzata da una disposizione piana degli atomi i cui centri sono situati tutti sui piani $z = 1/4$ e $z = 3/4$: gli atomi di cobalto vengono a coordinarsi ottaedricamente con sei atomi di arsenico dei

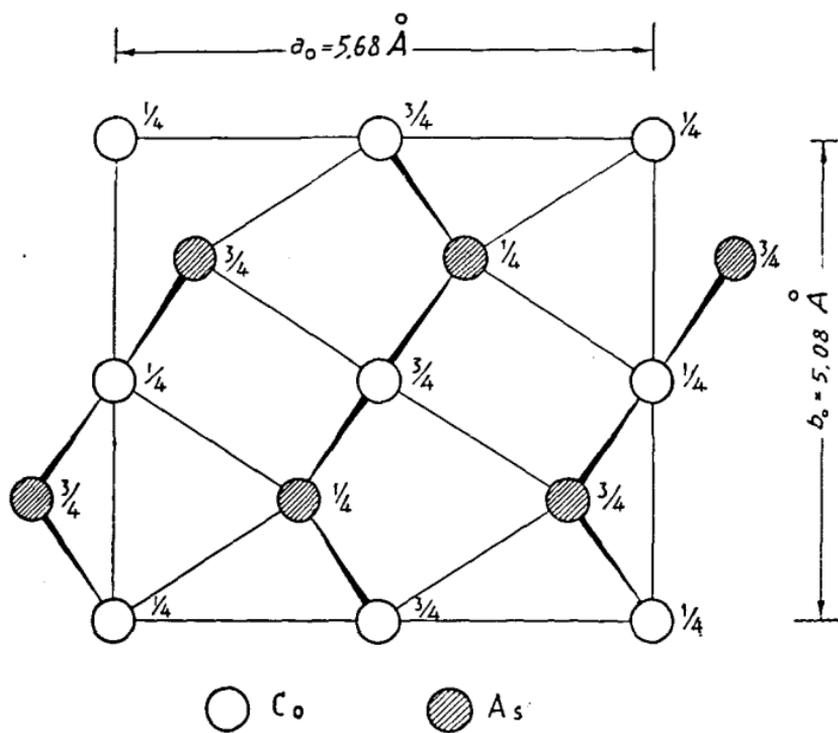


Fig. 7. - Struttura del CoAs.

quali due posti sullo stesso piano ($z = \text{cost.}$) del cobalto, due posti sul piano parallelo distante $(+ 1/2)$ e gli altri due posti sul piano parallelo distante $(- 1/2)$. Ciascun atomo di arsenico a sua volta è coordinato con sei atomi di cobalto tutti egualmente distanti da esso e che vengono a costituire un poliedro a forma di prisma a base triangolare. La distanza Co-As per costruzione risulta uguale a $2,35 \text{ \AA}$; quella Co-Co risulta $2,54 \text{ \AA}$ ed infine la distanza As-As risulta $3,22 \text{ \AA}$.

La Beutell
nessun
posto,
e dall'a
ho ten
modo
metria
esame
ho pot
terpret
tragona
colo, ho
il sudd
Util
esagona
ai pian
che il c
pretato
gonale:
risultan
dici cor
delle po
mostra i
mente e
element
peso sp
Per
non po
rentger
elementi
1°
ciò risul
segue ch
dizione c
di un ot

III. — STUDIO DEL COMPOSTO Co_2As_3 .

La esistenza del Co_2As_3 era stata segnalata dai lavori di Beutell, [1, 2, 3] basati soltanto sull'analisi chimica, ma nessun dato preciso era stato dato al riguardo. Di tale composto, da me ottenuto [6] sia per sintesi diretta dal cobalto e dall'arsenico, che per dearsenificazione della skutterudite, ho tentato di interpretarne il diagramma delle polveri in modo da ottenere qualche elemento relativo alla sua simmetria ed alla sua struttura. Anzitutto sulla base di un primo esame delle distanze delle linee relative ai piani riflettenti ho potuto escludere che tale diagramma potesse essere interpretato ammettendo una simmetria monometrica o tetragonale. Inoltre facendo tutti i necessari tentativi di calcolo, ho potuto anche escludere la possibilità di interpretare il suddetto diagramma nell'ipotesi di una simmetria rombica.

Utilizzando infine il grafico di Hull relativo ai sistemi esagonali e trigonale, ricalcolando poi le distanze relative ai piani reticolari indicati nel grafico, ho potuto accertare che il diagramma delle polveri del Co_2As_3 , può essere interpretato nella ammissione della simmetria esagonale o trigonale: i valori dei lati della cella esagonale elementare risultano: $a_0 = 6,16 \text{ \AA}$; $c_0 = 15,40 \text{ \AA}$; $c_0/a_0 = 2,50$; gli indici corrispondenti agli effetti riscontrati nel diagramma delle polveri sono riportati nella tabella annessa, la quale mostra il buon accordo fra le distanze ottenute sperimentalmente e quelle calcolate. Il numero di molecole per cella elementare, in base ai valori di a_0 e di c_0 ed a quello del peso specifico ($\sim 7,2$), risulta uguale a 6.

Per tentare di decifrare la struttura di questo composto (non potendo ricorrere alla interpretazione diretta dei dati roentgenografici) ho anzitutto tenuto presenti i seguenti elementi essenziali:

1° il cobalto ha coordinazione ottaedrica con l'arsenico: ciò risulta dalle strutture dei composti CoAs_3 e CoAs . Ne segue che la disposizione degli atomi è vincolata dalla condizione che ciascun atomo di arsenico deve trovarsi al vertice di un ottaedro al cui centro è un atomo di cobalto.

con
ispo-
i sui
no a
dei

$b_0 = 5,08 \text{ \AA}$

obalto.
tri due
atomo
cobalto
costi-
are. La
2,35 \text{ \AA}.
As-As

TABELLA II.

Indici dei piani riflettenti osservati nel diagramma delle polveri del Co_2As_3 con anticatodo di Fe

N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	$d_{hkl}^{(1)}$ calc.	hkl	N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	d_{hkl} calc.	hkl
1 *	<i>d.</i>	2,93			24	<i>fm.</i>	1,27	1,262	044
2 *	<i>d.</i>	2,78			25	<i>m.</i>	1,23	1,225	230,1210
3	<i>f.</i>	2,65	2,66	020	26	<i>m.d.</i>	1,21	1,208	232
4	<i>f.</i>	2,53	2,524	022	27	<i>m.</i>	1,18	1,185	046,1112
5	<i>f.</i>	2,42	2,41	114	28	<i>dd.</i>	1,17	1,17	146
6	<i>m.</i>	2,31	2,316	016				1,17	234
7 *	<i>dd.</i>	2,17			29	<i>ml.</i>	1,14	1,15	142
8 *	<i>d.</i>	2,04			30	<i>md.</i>	1,13	1,134	143, 235
9	<i>md.</i>	1,97	1,97	116 122	31	<i>m.</i>	1,12	1,114	144
10	<i>d.</i>	1,91	1,92	008	32	<i>ml.</i>	1,10	1,10	0014, 236
11	<i>f.l.</i>	1,86	1,85	026	33	<i>ml.</i>	1,09	1,096	048
12	<i>f.</i>	1,82	1,81	124	34	<i>m.</i>	1,07	1,066	050
13 *	<i>dd.</i>	1,79			35	<i>md.</i>	1,061	1,060	146
14	<i>f.</i>	1,65	1,634	118				1,057	052
15	<i>f.l.</i>	1,62	1,612	034	36	<i>f.l.</i>	1,041	1,046	053
16	<i>m.l.</i>	1,56	1,563	028				1,040	3012
17	<i>d.</i>	1,52	1,51	222	37	<i>d.</i>	1,033	1,035	1114,2211
18 *	<i>d.</i>	1,46						1,033	238
19 *	<i>dd.</i>	1,40			38	<i>dd.</i>	1,022	1,026	0015
20 *	<i>dd.</i>	1,37						1,021	1213
21	<i>f.</i>	1,33	1,33 1,32	0210 226	39	<i>d.</i>	1,014	1,016	1311,2014
22 *	<i>dd.</i>	1,30			40	<i>ml.</i>	1,00	1,00	242, 241,333
23	<i>dd.</i>	1,29	1,29 1,283 1,28	043 0012 136	41	<i>dd.</i>	0,988	0,989	243
					42	<i>md.</i>	0,984	0,986	3013, 506,2212

(1) I valori di d_{hkl} calcolati si riferiscono alle costanti reticolari $a_0 = 6,16 \text{ \AA}$ $c_0 = 15,40 \text{ \AA}$.

(*) Gli effetti indicati con asterisco risultano relativi alla rad. $\text{FeK}\beta$ e naturalmente non si è tenuto conto di essi nei calcoli delle distanze reticolari.

dd. debolissima; *d.* debole; *md.* medio debole; *m.* medio; *f.* forte.

2° in base alla formula Co_2As_3 ed in base alla coordinazione ottaedrica del cobalto risulta che ogni atomo di arsenico deve appartenere simultaneamente a quattro ottaedri i centri dei quali sono occupati dal cobalto. Ne segue che qualunque sia la struttura del composto Co_2As_3 questa deve essere costituita da un insieme di ottaedri $[\text{CoAs}_6]$ disposti in modo tale che ogni vertice appartenga simultaneamente a quattro ottaedri. Un tale vincolo è di per se sufficientemente restrittivo. Nel caso di composti nei quali gli atomi (o gli ioni) che occupano i centri degli ottaedri sono di dimensioni sufficientemente piccole perché gli atomi (o gli ioni) ai vertici dell'ottaedro possano essere a contatto fra loro si perviene ad una disposizione di massimo addensamento esagonale per gli atomi posti ai vertici degli ottaedri (1).

La struttura del Co_2As_3 dovrà pertanto presumibilmente essere tale che gli atomi di arsenico siano disposti in modo da occupare le posizioni relative al massimo addensamento esagonale di sfere di diametro $3,2 \text{ \AA}$ (2) in modo cioè da poter alloggiare l'atomo di cobalto al centro dell'ottaedro.

Da quanto precede può pertanto affermarsi che *a*) poiché la struttura del Co_2As_3 deve soddisfare almeno a tutte le su ricordate condizioni di carattere geometrico alle quali debbono soddisfare i composti Al_2O_3 , Fe_2O_3 ecc. la sua simmetria non potrà essere superiore a quella di questi composti: il Co_2As_3 deve quindi essere considerato trigonale piuttosto che esagonale; *b*) la struttura del Co_2As_3 deve essere concepita come una successione ordinata di piani di As e di piani

(1) Tutti i composti R_2X_3 le cui strutture sono note e per i quali l'atomo (o lo ione) R ha coordinazione ottaedrica (per esempio sesquiossidi del gruppo del corindone-ematite) hanno infatti una struttura basata sul massimo addensamento esagonale degli atomi (o ioni) X. Nei casi nei quali il rapporto $r_{\text{R}}/r_{\text{X}}$ è superiore a circa 0,60 per i composti la cui struttura è nota (in genere ossidi e pertanto essenzialmente ionici) la coordinazione dell'atomo (o ione) R è diversa dalla ottaedrica e pertanto le strutture soddisfano ad altre condizioni geometriche.

(2) La distanza As—As fra atomi di arsenico appartenenti allo stesso ottaedro risulta nella skutterudite e nel composto CoAs uguale a circa $3,2 \text{ \AA}$ mentre il raggio dell'atomo di arsenico è circa $2,5 \text{ \AA}$.

di Co paralleli alla base. In ciascun piano dell'arsenico gli atomi debbono essere disposti con i centri nelle posizioni relative al massimo addensamento di sfere aventi diametro di circa $3,2 \text{ \AA}$; la successione poi dei piani di arsenico deve essere quella del tipo ABAB, relativo al massimo addensamento esagonale; gli atomi di cobalto vengono ad occupare i centri degli ottaedri di arsenico che in tal modo si formano.

In accordo con la soluzione prospettata si hanno i seguenti elementi:

1° il rapporto fra la dimensione a_0 della cella elementare ($6,16 \text{ \AA}$) e la distanza As — As quale ammessa sulla base delle strutture note di altri arseniuri di cobalto ($3,2 \text{ \AA}$) è uguale al rapporto analogo fra a_0 e la distanza X — X nei composti R_2X_3 a struttura basata sul massimo addensamento esagonale degli atomi X;

2° dal calcolo risulta che nella cella elementare del Co_2As_3 rientra lo stesso numero di molecole (sei) che si riscontra nelle celle elementari dei suddetti composti R_2X_3 ;

3° il rapporto fra c_0 e a_0 (2,5) è prossimo, sebbene alquanto inferiore, a quello ($\sim 2,7$) che si riscontra nei minerali a struttura di massimo addensamento esagonale;

4° se, senza alcuna ipotesi preliminare, nella cella elementare esagonale (a simmetria esagonale o trigonale) si volessero sistemare degli ottaedri in modo che fosse soddisfatta almeno la più bassa simmetria trigonale, questi ottaedri dovrebbero essere disposti con due facce parallele alla base ed i tre atomi di arsenico di ciascuna di queste facce dovrebbero essere sistemati in modo da corrispondersi rispetto ad un asse ternario. Se si sistemassero in tal modo tre atomi di arsenico, tenendo presente che la loro distanza è circa $3,2 \text{ \AA}$, dato il rapporto esistente fra il valore di tale distanza ed il valore di a_0 , si otterrebbe necessariamente su tale piano la disposizione di massimo addensamento piano relativo a sfere di diametro $3,2 \text{ \AA}$. Se poi si tenesse conto che le terne di atomi di arsenico di due facce parallele di un ottaedro sono ruotate di 60° l'una rispetto all'altra si comprenderebbe come sul piano successivo si dovrebbe avere una disposizione di massimo addensamento piano relativo

a sfer
sione
quatt
ha la
di m:
con t
tutti
salvo
sono 1
Co
Co₂As
al mas
circa:
dall'ar
che ri
senico
strutt
minera
dinazic
mente
natura
covaler

Que
sotto vi
Mentre
prodott
di temp
un pro
data ar
zioni è
Il p
rondegg
fusione.
nati
delle d
questi i

a sfere di diametro $3,2 \text{ \AA}$. Tenendo conto infine della dimensione c_0 , risulta che in una cella elementare debbono esistere quattro piani di arsenico e quindi, ricordando che il composto ha la simmetria esagonale o trigonale, la successione dei piani di massimo addensamento sarà del tipo ABAB. In accordo con tale tipo di successione dei piani di arsenico risulta che tutti gli effetti registrati nel diagramma di Debye Sherer, salvo alcuni pochi, peraltro molto deboli (043 e 143 o 235) sono riferibili a piani con (hkl) con l pari.

Concludendo può pertanto affermarsi che nel composto Co_2As_3 gli atomi di arsenico occupano le posizioni relative al massimo addensamento esagonale di sfere di diametro $3,2 \text{ \AA}$ circa: gli atomi di cobalto occupano i vuoti lasciati liberi dall'arsenico e cioè i centri di ottaedri di arsenico in modo che risulti soddisfatta la condizione che ogni atomo di arsenico si coordini con quattro atomi di cobalto: il tipo di struttura dal punto di vista geometrico è cioè quello dei minerali R_2X_3 con R a coordinazione ottaedrica. La coordinazione ottaedrica nonostante il rapporto approssimativamente uguale all'unità dei raggi atomici, è dovuta alla natura dei legami essenzialmente covalenti (o metallico-covalenti).

IV. - STUDIO DEL Co_2As (β).

Questo arseniuro è stato ottenuto per dearsenificazione sotto vuoto nell'intervallo di temperatura fra 800° e 1000° [6]. Mentre però a temperatura di 1000° esso rappresenta il prodotto più spinto della dearsenificazione, nell'intervallo di temperatura fra 800° e 900° esso rappresenta soltanto un prodotto intermedio della dearsenificazione e quindi, data anche la velocità di dearsenificazione, in queste condizioni è difficile ottenerlo.

Il prodotto ottenuto a 1000° si presenta in globuli rotolanti i quali accusano quindi almeno un inizio di fusione. Tali globuli osservati attentamente, specie se frantumati per urto, risultano costituiti di individui cristallini delle dimensioni di $0,05 \text{ mm}$. al massimo: numerosi di questi individui presentano un contorno quadrato o rettan-

golare molto evidente (vedi fig. 8) il che induce a considerare per essi una simmetria monometrica, o tetragonale o rombica. Il composto si presenta di colore giallo bronzco. Il peso specifico misurato con il picnometro è risultato uguale a circa 8,5. La composizione del prodotto è alquanto variabile potendo il cobalto oscillare tra il 59% ed il 68% circa.

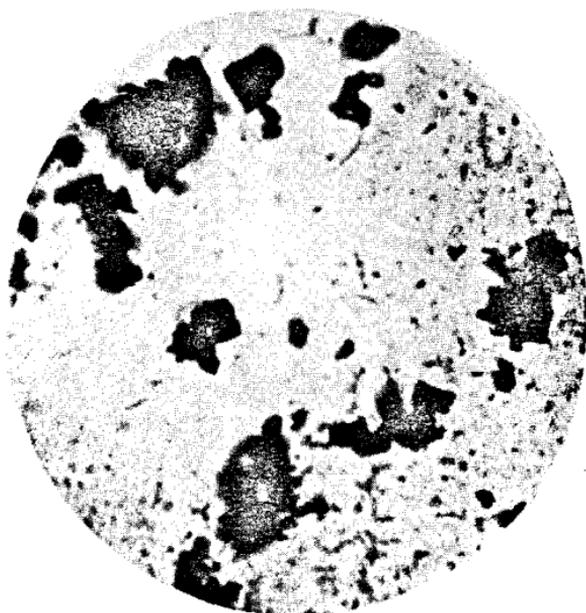


Fig. 8. - Cristalli di Co_2As (β) (100 Ingr.).

In tale intervallo rientrano due arseniuri, il Co_2As ed il Co_3As_2 la cui esistenza è stata ammessa da altri [4]: non può però neppure escludersi *a priori* che, invece di uno di questi composti, si tratti di una fase intermetallica, cioè di una lega di cobalto e arsenico.

Le conclusioni sulla simmetria e sulla probabile struttura di questo prodotto, come si vedrà appresso, danno qualche indicazione che permette forse di attribuire a questo prodotto la formula Co_2As (1).

(1) Trattasi della fase (β) stabile ad alta temperatura del Co_2As : la fase (α) stabile a più basse temperature si ottiene per trattamento termico prolungato a 700° della fase (β) [6].

Indice

N.	I
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

ad. d
(1) I

Ho
gramm
simmet
Hull ho
vate di
con un
esagona
con cor
macrosc
torno e
di crist
dal fatt

Periodico

TABELLA III.

Indici dei piani riflettenti osservati nel diagramma delle polveri del Co_2As (β) con anticatodo di Fe

N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	$d_{hkl}^{(1)}$ calc.	hkl	N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	d_{hkl} calc.	hkl
1	<i>m.</i>	3,00	3,03	111	11	<i>d.</i>	1,49	1,48	013
2	<i>md.</i>	2,54	2,56	120	12	<i>dd.</i>	1,43	1,43	113
3	<i>f.</i>	2,29	2,29	002	13	<i>d.</i>	1,32	1,33	141
4	<i>dd.</i>	2,24	2,24	121	14	<i>f.</i>	1,24	1,24	241
5	<i>f.</i>	2,10	2,13	012	15	<i>d.</i>	1,19	1,19	033, 142
6	<i>m.</i>	1,96	2,00	112	16	<i>m.</i>	1,14	1,148	050, 340 004
7	<i>mf.</i>	1,91	1,91	030	17	<i>f.</i>	1,13	1,125	150, 014
8	<i>mf.</i>	1,78	1,79	022	18	<i>m.</i>	1,106	1,11	341, 051
9	<i>f.</i>	1,72	1,71	122	19	<i>m.</i>	1,080	1,09	151
10	<i>d.</i>	1,53	1,53	003	20	<i>mf.</i>	1,052	1,047	043

dd. debolissima; *d.* debole; *md.* medio debole; *m.* medio; *mf.* medio forte; *f.* forte

(1) I valori di d_{hkl} calcolati si riferiscono alle costanti reticolari: $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,59 \text{ \AA}$

ed il
on può
i questi
di una
ruttura
qualche
prodotto
el Co_2As
ttamente

Ho tentato anche in questo caso di interpretare il diagramma delle polveri. Ho potuto anzitutto escludere una simmetria monometrica; inoltre con l'aiuto dei grafici di Hull ho riconosciuto che le distanze dei piani reticolari ricavate dal diagramma delle polveri possono giustificarsi sia con un reticolo a simmetria tetragonale che con un reticolo esagonale (o trigonale). La presenza di abbondanti cristallini con contorni ad angolo retto, quali sono risultati all'esame macroscopico, e la assoluta mancanza di cristallini a contorno esagonale o trigonale mi hanno convinto che trattasi di cristalli a simmetria tetragonale, confortato in ciò anche dal fatto che la cella tetragonale risulta di dimensioni molto

inferiori a quelle della ammissibile cella esagonale. Nella ammissione della simmetria tetragonale i valori dei lati della cella elementare risultano $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,59 \text{ \AA}$ ($c_0/a_0 = 0,8$), mentre il numero di molecole per cella elementare, ricordando il valore del peso specifico, risulta uguale a 12.

Sulla base dei suddetti elementi per tentare di decifrare la struttura di questo composto (non potendo ricorrere alla interpretazione diretta dei dati roentgenografici) ho anzitutto tenuto presente i seguenti elementi essenziali:

1° la lunghezza del lato della base ($5,74 \text{ \AA}$) è esattamente il doppio del valore relativo al lato di una cella elementare cubica centrata internamente relativa ad atomi del diametro $2,5$ (1);

2° stabilito che nella cella elementare entrano 12 atomi (senza distinzione fra cobalto ed arsenico) e dato il diametro $2,5 \text{ \AA}$ degli atomi, ammessi di forma sferica, il rapporto fra il volume occupato dagli atomi e quello della cella elementare risulta uguale a circa $0,65$ e quindi pressoché uguale, sebbene di poco inferiore, al corrispondente rapporto per atomi disposti in una cella elementare cubica a corpo centrale ($0,68$);

3° la dimensione c_0 ($4,59 \text{ \AA}$) risulta leggermente superiore ai tre quarti del lato di base ($4,31 \text{ \AA}$) e cioè ad una volta e mezza il lato di una cella elementare cubica centrata internamente relativa ad atomi del diametro $2,5 \text{ \AA}$ circa. Dalle suesposte considerazioni segue che presumibilmente gli atomi presenti nella fase in studio (senza distinzione fra cobalto ed arsenico) occupano delle posizioni corrispondenti a quello relativo ad una struttura cubica centrata internamente, leggermente dilatata nella direzione dell'asse c . Il fatto che il lato di base della cella tetragonale è doppio di quello relativo ad una struttura cubica centrata internamente costringe poi ad ammettere che gli atomi presenti nella cella elementare non sono tutti equivalenti: dobbiamo cioè

(1) Il ferro α , per esempio, con atomi di diametro $2,48 \text{ \AA}$ ha una cella cubica centrata internamente di lato $2,86 \text{ \AA}$.

am
panc
non
poi
nale
pian
cent
equi
ator
di u
cubi
dell'
al pi
dovr
e qu
L
di cc
un'al
centr
metr
ed a
espos
la for
plessi
condi
centu
R
atom
razion
alle q
Tener
metri
essen
una s
piani
succes
di me
di qu
tenu

ammettere che gli atomi di cobalto e di arsenico non occupano posizioni intercambiabili e quindi che la fase in esame non è una soluzione solida bensì un vero composto. Il fatto poi che la cella elementare nella direzione dell'asse tetragonale ha un'altezza dovuta alla sovrapposizione di tre strati piani anziché due, come è il caso di una struttura cubica centrata internamente, indica che gli strati alterni non sono equivalenti e quindi conferma la non equivalenza degli atomi di cobalto ed arsenico. Nella suesposta ammissione, di una disposizione riportabile a quella di una struttura cubica centrata internamente, debolmente dilatata nel senso dell'asse quaternario, il quarto strato non sarebbe eguale al primo: ne risulterebbe pertanto che per il valore di c_0 dovrebbe essere assunto un valore doppio di quello ammesso e quindi $c/a = 1,6$.

In definitiva quindi per la cella tetragonale dell'arseniuro di cobalto in studio si deve ammettere una base doppia ed un'altezza pressoché tripla del lato di una cella cubica centrata internamente relativa ad atomi dello stesso diametro: tale cella elementare contiene 24 atomi tra cobalto ed arsenico. Scaturisce inoltre dalle considerazioni sopra esposte che, poiché nella cella elementare entrano 24 atomi, la formula dell'arseniuro deve essere tale che la somma complessiva degli atomi deve essere un sottomultiplo di 24: condizione questa che porta necessariamente, date le percentuali di cobalto presenti, alla formula Co_2As .

Resterebbe ora da stabilire la posizione relativa degli atomi di cobalto e di arsenico. Si può fare qualche considerazione al riguardo tenendo però presente che le conclusioni alle quali si perviene hanno solo valore di ipotesi di lavoro. Tenendo presente la formula Co_2As e la riconosciuta simmetria quaternaria si trova che le possibilità si riducono essenzialmente a due e cioè: *a*) parallelamente alla base una successione di un piano di atomi di arsenico e di due piani di atomi di cobalto; *b*) parallelamente alla base una successione di un piano di atomi di cobalto e di due piani di metà atomi di cobalto e metà atomi di arsenico. La prima di queste due possibilità si può però facilmente eliminare tenendo presente che la base della cella elementare è doppia

di quella che si otterrebbe se su ogni piano parallelo alla base esistessero atomi tutti della stessa specie. La seconda possibilità è invece molto plausibile. Essa, tenendo presente sia le posizioni equivalenti in relazione alla simmetria tetragonale, che la distribuzione uniforme delle cariche, porterebbe ad una disposizione di atomi per la quale gli atomi di arsenico verrebbero a costituire dei quadrati di lato $4,1 \text{ \AA}$ e ciascuno di essi occuperebbe il centro di un poliedro di coordinazione pressocchè cubico dei quali sei vertici sarebbero occupati dal cobalto e due da altri atomi di arsenico: gli atomi di cobalto verrebbero anch'essi a costituire il centro in un poliedro di coordinazione pressocché cubico i cui vertici sarebbero in parte occupati dall'arsenico ed in parte da altri atomi di cobalto. Naturalmente, come si è detto, trattasi soltanto di una ipotesi relativa alla struttura del composto Co_2As : occorrerebbe naturalmente prima di accettarla eseguire i necessari calcoli di controllo sull'intensità degli effetti ottenuti nel diagramma delle polveri.

V. - STUDIO DELLA FASE $\text{Co}_{62-73} \text{As}_{38-27}$ OTTENUTA
A 550° - 600° (Co_3As).

Questa fase è stata da me ottenuta [6] in uno stretto intervallo di temperatura e cioè fra i 550° ed i 600° per parziale riarsenificazione del prodotto di dearsenificazione a queste temperature della skutterudite. Esso quindi non rappresenta né il prodotto finale della dearsenificazione (fase cubica $\text{Co}_{68-85} \text{As}_{32-15}$) né il prodotto finale della riarsenificazione (CoAs). Per queste ragioni questa fase, che sembra avere un campo di stabilità piuttosto limitato, si ottiene con notevoli difficoltà (1).

(1) Numerosi tentativi da me effettuati avrebbero dimostrato che per dearsenificazione sotto vuoto della skutterudite questo composto non si forma, mentre per riarsenificazione esso si forma solo eccezionalmente tendendo a formarsi invece il CoAs : dovrebbero essere eseguite ulteriori prove di arsenificazione in presenza di arsenico, ma sotto più basse tensioni di vapore di As, e quindi sotto vuoti più spinti, di quelle che portano alla formazione finale del CoAs .

TABELLA IV.

Indici dei piani riflettenti osservati nel diagramma delle polveri eseguito con anticatodo di Fe della fase $\text{Co}_{62-73}\text{As}_{38-27}$ ottenuta a 550° – 600° (Co_3As)

N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	$d_{hkl}^{(1)}$ calc.	hkl	N.	Inten- sità	d_{hkl} mis.	d_{hkl} calc.	hkl
1	<i>md.</i>	4,62	4,62	010	14	<i>f.</i>	1,54	1,54	030
2	<i>d.</i>	3,13						1,536*	113
3	<i>m.</i>	2,83	2,83	002	15	<i>f.</i>	1,42	1,415	004
4	<i>md</i>	2,66			16	<i>dd.</i>	1,35		
5	<i>dd.</i>	2,55			17	<i>dd.</i>	1,27	1,277	123
6	<i>f.</i>	2,41	2,41	111 012	18	<i>m.</i>	1,23	1,25	114
7	<i>d.</i>	2,31	2,31	020	19	<i>d.</i>	1,21	1,205	222
8	<i>dd.</i>	2,22			20	<i>dd.</i>	1,16		
9	<i>mf.</i>	2,00	1,94	112	21	<i>dd.</i>	1,13	1,126	041
10	<i>dd.</i>	1,81						1,132	005
11	<i>md.</i>	1,70			22	<i>dd.</i>	1,11		
12	<i>md.</i>	1,64	1,66	121	23	<i>mf.</i>	1,076	1,067	042
13	<i>dd.</i>	1,56							

dd. debolissima; *d.* debole; *md.* medio debole; *m.* medio; *mf.* medio forte; *f.* forte.
 (*) Gli effetti indicati con asterisco, risultano relativi alla rad. $\text{FeK}\beta$.

(2) I valori di d_{hkl} calcolati si riferiscono alle costanti reticolari $a_0 = 5,31 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5,66 \text{ \AA}$.

Lo spettro delle polveri di questo prodotto, con poche righe ben nette, si presenta diverso da quelli degli arseniuri finora esaminati. Data anche la composizione chimica variabile dal 62% al 73% di Co e quindi non sicuramente riportabile ad una formula determinata, ho ritenuto utile di tentare di stabilire almeno la simmetria di questo arseniuro.

Ho anzitutto potuto escludere per esso la simmetria monometrica. Con l'aiuto poi dei grafici di Hull ho potuto stabilire che le linee presenti nello spettro delle polveri possono essere interpretate sia nell'ammissione di una simmetria tetragonale che in quella di una simmetria esagonale o trigonale. La presenza di abbondanti cristallini a contorno esagonale quale risulta al microscopio con forte ingrandimento (vedi fig. 9) induce tuttavia ad accettare la simmetria esagonale o trigonale. In questa ammissione le dimensioni della cella elementare esagonale sono:

$$a_0 = 5,31 \text{ \AA} \quad ; \quad c_0 = 5,66 \text{ \AA} \quad ; \quad c_0/a_0 = 1,065.$$

Senza voler risolvere la struttura di un tale composto, anche perché non è stato possibile determinare il peso specifico a causa della scarsità del materiale, si possono fare alcune osservazioni interessanti:

1° Il valore di a_0 ($5,31 \text{ \AA}$) è approssimativamente il doppio (sebbene leggermente superiore) di quello ($2,5 \text{ \AA}$) di una cella elementare esagonale relativa ad una disposizione di massimo addensamento esagonale per atomi equivalenti del diametro uguale a quello del cobalto e dell'arsenico; il valore di c_0 è invece una volta e mezza quello relativo alla suddetta cella elementare. Sembrerebbe pertanto che la struttura sia riportabile ad una struttura di massimo addensamento esagonale (leggermente dilatata secondo la base) di atomi della stessa grandezza, ma non tutti cristallograficamente equivalenti. Il fatto che il valore di c_0 è una volta e mezza quello corrispondente relativo ad una struttura di massimo addensamento esagonale di sfere equivalenti induce ad ammettere che la cella elementare sia costituita da tre strati di atomi paralleli alla base: in tal caso il secondo strato sarebbe sovrapposto al primo in modo tale che ogni sfera sarebbe in contatto con tre sfere dello strato adiacente, ed il terzo strato sarebbe sovrapposto al secondo in corrispondenza dei vuoti del primo strato non occupati dal secondo strato. Una tale successione che porterebbe ad una simmetria cubica se gli atomi fossero tutti equivalenti, giustifica la simmetria esagonale o trigonale nel caso

ia mono-
tuto sta-
i possono
immetria
e o trigo-
orno esa-
adimento
tria esa-
oni della

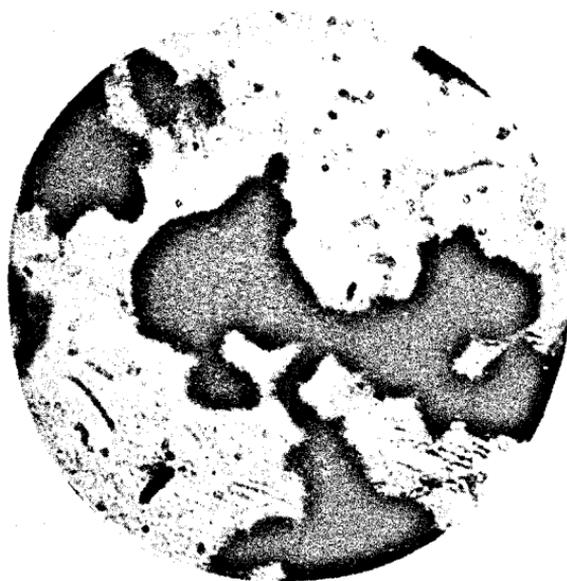


Fig. 9. - Cristalli di Co_3As (150 Ingr.).

65.
nposto,
eso spe-
no fare

ente il
; Å) di
sizione
valenti
tico; il
o alla
he la
dden-
base)
grafi-
volta
ra di
i in-
tuita
l se-
tale
rato
ndo
pati
bbe
iva-
aso

di atomi di due specie non equivalenti. Il fatto poi che il valore di a_0 è il doppio di quello di una cella elementare fa inoltre riconoscere che su ogni piano parallelo alla base non si trovano atomi di una sola specie, ma al contrario ogni strato contiene sia atomi di cobalto che di arsenico.

2° A causa della scarsità del materiale a disposizione non ho potuto fare una determinazione del peso specifico dell'arseniuro in esame. Tenendo però presente il volume della cella elementare ($\sim 138 \text{ \AA}^3$) e tenendo presente il rapporto del volume degli atomi e di quello della cella elementare in una disposizione di massimo addensamento esagonale (0,74) si deduce che al massimo il numero di atomi complessivo di cobalto ed arsenico nella cella elementare in esame è dodici: il che corrisponderebbe ad un valore del peso specifico molto prossimo a quello misurato per il composto Co_2As (8,5) ed a quello del cobalto (8,9). Per quanto riguarda la formula chimica da attribuire a questo composto, ammettendo che ogni cella elementare contiene dodici atomi e ricordando la composizione chimica oscillante fra 62% ed il 73% di cobalto si giungerebbe alla Co_3As . Accettata tale formula Co_3As ed ammessa almeno la più bassa simmetria trigonale risulterebbe che su ogni piano dovrebbe esistere un atomo di arsenico (in posizione indipendente) per ogni tre atomi di cobalto (in tre posizioni equivalenti o non). Tenuto presente inoltre che su ogni piano gli atomi sono disposti secondo il massimo addensamento piano ne deriverebbe che gli atomi di arsenico dovrebbero occupare le posizioni (000), ($1/3$, $2/3$, $1/3$, $2/3$, $1/3$, $2/3$).

Naturalmente trattasi soltanto di ipotesi che dovrebbero però essere convalidate sia dalla misura del peso specifico che dai calcoli per accertare l'accordo tra i dati sperimentali e quelli ricavabili sulla base delle ipotesi ammesse.

VI. — STUDIO DELLA FASE $\text{Co}_{68-85}\text{As}_{32-15}$.

Questa fase è stata da me ottenuta [6], come è stato dimostrato dal controllo per mezzo degli spettri di polvere, nelle esperienze di dearsenificazione a tutte le temperature

com
buir
sent

Diag.
=
Nun
=
1*
2
3*
4
5*
6
7*
8*
9
10
11*
12
13
=
(*) G
=
An
delle p
sponde
4246

comprese fra i 500° ed i 900°. Non è stato possibile attribuirle una formula chimica ben precisa poiché essa ha presentato un rapporto Co: As variabile da 2,58 a 6,48.

TABELLA V.

Diagramma delle polveri della fase $\text{Co}_{68-85}\text{As}_{32-15}$ anticatodo Fe

Numero	sin θ	Indici	d_{khl}	Intensità	
				Sperimentali	Calcolate
1*	0,35881				
2	0,39474	111	2,449	60	50
3*	0,41363				
4	0,45530	200	2,123	65	25
5*	0,58448				
6	0,64368	220	1,502	65	14
7*	0,68666				
8*	0,71528				
9	0,75528	113	1,280	28	13
10	0,78837	222	1,226	25	6
11*	0,89943				
12	0,90972	400	1,062	11	6
13	0,99055	331	0,976	100	70

(*) Gli effetti indicati con asterisco risultano relativi alla rad. $\text{FeK}\beta$.

Anche per questa fase ho tentato di decifrare lo spettro delle polveri ed ho subito potuto osservare che esso corrisponde ad una cella elementare a simmetria cubica con $a_0 = 4,246 \text{ \AA}$. Gli indici corrispondenti agli effetti riscontrati

nello spettro delle polveri, riportati nella tabella annessa mostrano poi che, essendo presenti alcuni effetti [per esempio (111) e (331)] con indici con $h + k + l$ dispari, si può escludere senz'altro che il reticolo di Bravais di questa fase sia centrato internamente e che essendo soddisfatte per tutti i piani riflettenti le condizioni $h + k = 2n$, $k + l = 2n$ e $l + h = 2n$ si può ritenere che il reticolo di Bravais sia a facce centrate (1). Infine il numero di atomi per cella elementare, tenendo presente il peso specifico misurato con il picnometro (circa 5,6) è risultato uguale a quattro.

Per tentare di stabilire la posizione degli atomi di cobalto e di arsenico ho anzitutto esaminato per i vari gruppi spaziali a facce centrate del sistema monometrico tutte le possibilità che richiedevano la presenza di soli quattro atomi equivalenti o non. Di queste possibilità, che ammettevano solo coordinate a parametri fissi, ho esaminato, in base alla forma assunta dal fattore di struttura, se i valori delle intensità calcolate per i vari piani corrispondevano o meno ai valori ottenuti sperimentalmente. Ho in tal modo potuto riconoscere un buon accordo (fig. 10) fra i dati calcolati e quelli sperimentali per le coordinate $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ e $(1/2, 1/2, 0)$ ed un disaccordo notevole per le altre possibilità.

(1) Mentre si è esclusa l'appartenenza ad un gruppo spaziale a reticolo centrato internamente sulla base della *presenza* di alcuni effetti, si è esclusa l'appartenenza ad un gruppo spaziale a reticolo primitivo sulla base della *assenza* sistematica di alcuni effetti: non può tuttavia escludersi in via assoluta, sebbene sia molto improbabile, la presenza di debolissimi effetti non osservabili nello spettro delle polveri che non soddisfano alle condizioni richieste dal reticolo a facce centrate: si dovrebbero pertanto considerare anche i gruppi spaziali a reticolo primitivo. Per completezza ho considerato anche questa possibilità e sono pervenuto alle seguenti coordinate possibili:

$$a) x, x, x; \bar{x}, \bar{x}, x; x, \bar{x}, x; \bar{x}, x, \bar{x};$$

$$b) x, x, x, ; 1/2 + x, 1/2 - x, \bar{x}; 1/2 - x, \bar{x}, 1/2 + x, x, 1/2 + x, 1/2 - x;$$

calcolate per queste due possibilità al variare della x le curve relative ai fattori di struttura dei piani riflettenti sul diagramma delle polveri e confrontati i valori così ottenuti con quelli sperimentali sono potuto giungere alla conclusione che nessuna delle due soluzioni, per nessun valore di x , è in accordo con i dati sperimentali.

100

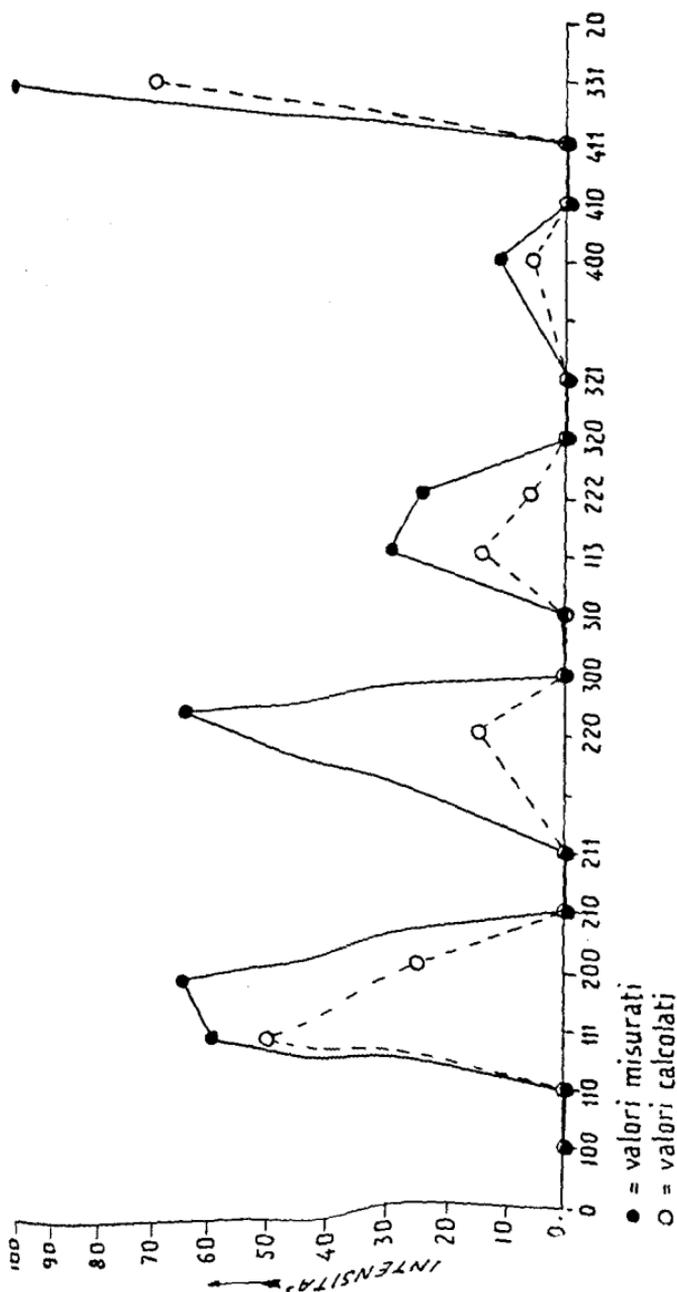


Fig. 10. - Curve delle intensità degli effetti (hkl) osservati nel diagramma delle polveri della fase $Co_{68-85}As_{32-15}$.

annessa
r esem-
si può
questa
disfatte
, $k + 1$
li Bra-
mi per
isurato
uattro.
cobalto
di spa-
possi-
atomi
tevano
se alla
lle in-
eno ai
otuto
lati e
 $1/2$),
per le

a reti-
tti, si
sulla
esclu-
di de-
oddi-
vreb-
itivo.
nuto

+ x ,
ve ai
eri e
giur-
alore

Concludendo si può affermare che la fase $\text{Co}_{68-85} \text{As}_{32-15}$ è una fase cubica nella quale i centri degli atomi di cobalto e di arsenico occupano le posizioni relative ad una disposizione di massimo addensamento cubico di sfere equivalenti di raggio $1,5 \text{ \AA}$ circa e cioè alquanto superiore a quello che compete agli atomi di cobalto. Per quanto riguarda la funzione dell'arsenico in questo prodotto, in base alla simmetria cubica ed alla disposizione degli atomi sono da considerare come possibili i due casi seguenti:

a) gli atomi di cobalto e di arsenico costituiscono una miscela isomorfa di I specie: i nodi del reticolo sono cioè indifferentemente occupati da atomi di cobalto e da atomi di arsenico in modo che in ogni cella elementare si abbia statisticamente un percento di Co oscillante a seconda le condizioni di formazione dal 68% al 85%.

b) gli atomi di arsenico sostituiscono ordinatamente un atomo di cobalto in una delle quattro posizioni equivalenti.

Mentre la prima possibilità appare la più ovvia, tenendo anche conto della variazione riscontrata nel percento di cobalto, la seconda soluzione porterebbe ad una formula ben determinata (Co_3As) e quindi per spiegare la percentuale variabile del cobalto sarebbe necessario ammettere la esistenza di vuoti (deficienza di Co) è l'aggiunta di atomi (di As) interstiziali tra le posizioni reticolari.

Per terminare ricordo che le conclusioni alle quali sono pervenuto sono confermate anche dalla notevole somiglianza del diagramma delle polveri di questa fase con quello del cobalto cubico dal quale si distingue soltanto per una non grande differenza delle distanze fra le singole linee, differenza dovuta al valore di a_0 alquanto maggiore di quello del cobalto ($3,55 \text{ \AA}$).

Roma, Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università. Centro di Mineralogia e Petrografia del C.N.R., ottobre 1957.

[1] BEU
[2] BEU
[3] BEU
[4] FRIE
[5] OPTI
[6] VEN
[7] WYC

BIBLIOGRAFIA

- [1] BEUTELL A., «Centr. f. Min.», 180 (1916).
- [2] BEUTELL A., LORENTZ F., «Centr. f. Min.», 360 (1915).
- [3] BEUTELL A., LORENTZ F., «Centr. f. Min.», 10 (1916).
- [4] FRIEDRICH P., «Metallurgie», 5, 150 (1908).
- [5] OFTEDAL J., «Zeit. f. Krist.», 66, 517 (1928).
- [6] VENTRIGLIA U., «Per. d. Min.», 26, 147 (1957).
- [7] WYCKOFF R., «Crys. Struc.», I, (1948).