

6

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. V, serie 6<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., fasc. 8 — Roma, aprile, 1927.

---

SULLA STRUTTURA CRISTALLINA  
DEI CLORURI DEI METALLI TRIVALENTI  
1<sup>o</sup> Cloruro cromatico.

NOTA

DI

**G. NATTA**



ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1927

**Chimica.** — *Sulla struttura cristallina dei cloruri dei metalli trivalenti. 1° Cloruro cromatico* <sup>(1)</sup>. Nota di G. NATTA, presentata <sup>(2)</sup> dal Socio G. BRUNI.

La igroscopicità o la deformabilità della maggior parte degli alogenuri dei metalli trivalenti non aveva permesso ai cristallografi di studiare con esattezza che un numero ristretto di essi.

Tali composti, secondo le attuali conoscenze, si potrebbero suddividere a seconda della loro struttura cristallina in due grandi classi: una comprendente gli alogenuri che cristallizzano nel sistema esagonale (o romboedrico); l'altra quelli che cristallizzano nel sistema rombico. Al primo gruppo appartengono alcuni alogenuri di alluminio, di ferro, il cloruro di titanio trivalente, l'ioduro di bismuto ed una modificazione di quello di arsenico; mentre al secondo, oltre che l'altra modificazione dell'ioduro di arsenico, appartengono gli alogenuri di antimonio. Per l'ioduro di questo si conoscono inoltre una modificazione rossa trigonale ed una gialloverdastra monoclina. Gli ioduri di arsenico e di antimonio appaiono perciò isodimorfi e costituiscono l'anello di congiunzione delle due serie.

Per alcuni però degli alogenuri indicati non si sa ancora con sicurezza se appartengano al sistema esagonale o al romboedrico.

I metodi dell'analisi röntgenografica non mi risulta siano stati sinora impiegati per l'esame di questo tipo di composti e nemmeno per altri, la cui composizione corrisponda alla formola  $AB_3$ . Ad essi dovrebbero perciò competere dei tipi nuovi di strutture atomiche.

Ho esaminato con i raggi X alcuni cloruri: per essi ho impiegato, non sempre con successo a causa dell'alterabilità dei preparati, i vari metodi: delle polveri, di Laue, del cristallo rotante.

*1° Cloruro cromatico.* Nella letteratura non vi è accenno alle sue proprietà cristallografiche. È noto che il cloruro cromatico anidro si ottiene per sublimazione sotto forma di laminette violacee esilissime, molli, untuose al tatto che, a differenza del cloruro idrato e di tutti gli altri cloruri di metalli trivalenti, hanno la proprietà di essere difficilmente solubili in acqua.

Per sublimazione del cloruro cromatico, anidro di Kahlbaum, per riscaldamento al rosso chiaro in tubo di quarzo, ottenni delle esili laminette, meno deformate di quelle presenti nel prodotto commerciale. Alcune di esse

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

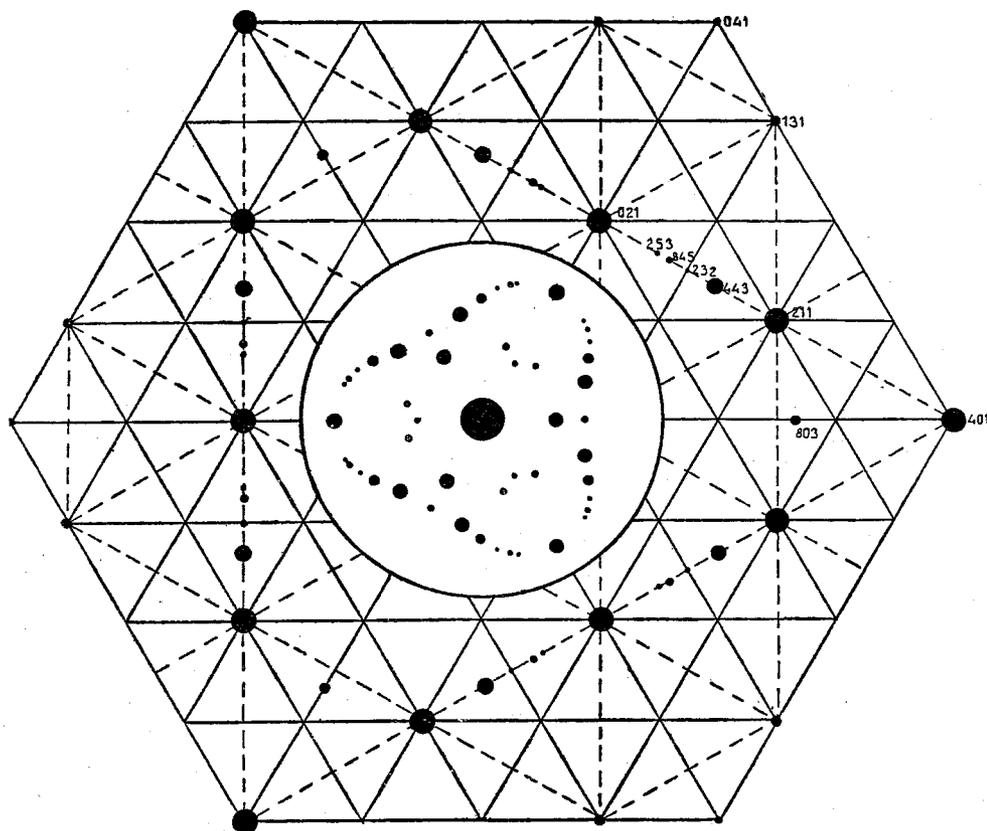
(2) Nella seduta del 3 aprile 1927.

osservate al microscopio, appaiono limitate da lati che comprendono angoli di  $120^\circ$ . Solo rarissime hanno un intero contorno esagonale.

Al microscopio di polarizzazione appaiono, osservate in direzione che non sia normale alla lamina, fortemente birifrangenti e policriche.

Data la loro estrema sottigliezza solo con grande difficoltà mi riuscì di ottenere un cristallo così poco deformato da permettere l'esame col metodo di Laue.

Col metodo Debye-Hull non mi fu facile ottenere dei bei fotogrammi. È un inconveniente che presenta la maggior parte dei composti di cromo



quello di fornire fotogrammi poco nitidi, che solo parzialmente si evita usando radiazioni a grande lunghezza d'onda. Tra i fotogrammi eseguiti con diversi anticatodi: cromo, ferro e nichel con tubi Coolidge ad elettroni, e rame con tubo Hadding, ho preferito per il calcolo quello migliore fornito dall'anticatodo di nichelio.

I fotogrammi delle polveri presentano un aspetto particolare: invece delle comuni linee ad andamento curvo si osservano, per certe linee, solo dei brevi tratti verticali, in corrispondenza della mezziera dei fotogrammi. Il loro aspetto ricorda quello dei fotogrammi ottenibili col metodo del cristallo rotante. Attribuisco questa particolarità al fatto, che le laminette di

cloruro cromico, che difficilmente per macinazione si possono ridurre in polvere finissima, si dispongano, durante il riempimento del tubicino da esaminare, non disorientatamente, come il metodo delle polveri richiede, ma si impilino con una orientazione preferita, e precisamente con la faccia di sfaldatura parallela alla superficie esterna del cilindretto.

Potei ordinare tutte le linee secondo la supposizione di un rapporto assiale eguale a 1.30, valore molto vicino, come si vedrà in seguito, a quello determinato indipendentemente dai fotogrammi di Laue.

Nella seguente tabella sono indicati: gli angoli di riflessione; l'intensità stimata; la distanza reticolare; gli indici secondo Bravais-Miller, riferiti al sistema esagonale; il lato della cella elementare. Quest'ultimo è stato calcolato con la nota formula:

$$a = d \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \cdot a^2/c^2}$$

dove  $d$  è la distanza reticolare.

Come lato della cella risulta  $a = 4.42 \text{ \AA}$ .

TABELLA I.  
*Fotogramma delle polveri.*

$\theta$	Intensità	$d$	$hkl$	$a$
17.7	m	5.398	0001	4.15
34.2	m	2.814	0002	4.33
45.0	ddd	2.166	11 $\bar{2}$ 0	4.33
52.2	dd	1.882	20 $\bar{2}$ 0	4.35
57.0	ddd	1.733	0003	4.35
62.8	dd	1.584	11 $\bar{2}$ 2	4.37
70.5	f	1.435	20 $\bar{2}$ 2	4.39
73.7	dd	1.381	11 $\bar{2}$ 3	4.39
80.9	ddd	1.223	0004	4.42
101.7	m (Sbandata)	1.154	12 $\bar{3}$ 0	4.39
108.9	md	1.013	12 $\bar{3}$ 1	(4.35)
			30 $\bar{3}$ 0	4.38
			0005	4.44
			30 $\bar{3}$ 2	4.38
			20 $\bar{2}$ 4	4.44
			1233	4.42
			22 $\bar{4}$ 0	4.42

I fotogrammi delle polveri non possono *a priori* indicare se la sostanza appartiene al sistema esagonale o romboedrico e neppure eliminare il dubbio che la cella elementare possieda dimensioni multiple di quelle sopra calcolate.

Ritenni perciò molto utile l'esame dei fotogrammi di Laue. La radiazione « bianca » di un anticatodo di tungsteno, emessa da un tubo ad elettroni sotto una tensione di 65 kV., venne inviata normalmente alla faccia di base del cristallo in esame. Ottenni fotogrammi di Laue ad evidente simmetria trigonale, caratterizzati per un relativamente piccolo numero di macchie, tutte leggermente sbandate per le imperfezioni del cristallo.

La proiezione gnomonica del fotogramma è riprodotta in figura. Sono indicate in tratto pieno le rette che individuano gli indici Bravais-Miller riferiti al sistema esagonale, in linea tratteggiata per gli indici di Miller relativi ad una croce assiale romboedrica <sup>(1)</sup>.

Riferendoci per comodità di calcolo alla prima rappresentazione, si calcola dalla proiezione gnomonica per la cella esagonale un rapporto assiale 1.29.

Nella tabella II sono indicate le distanze reticolari delle faccie corrispondenti alle macchie di un fotogramma Laue, e le lunghezze d'onda  $n\lambda$  calcolate ponendo per il lato della cella il valore 4.42 dedotto col metodo delle polveri. Nessuna di tali lunghezze d'onda risulterebbe inferiore al minimo (0.20 Å), che in base all'ipotesi di Planck può emettere un anticatodo sotto una tensione di 65 kV. <sup>(2)</sup>.

TABELLA II.

*Fotogramma di Laue.*

N.	sen $\theta$	Intensità	$hkl$	$d$	$n\lambda$
1	0.319	f	02 $\bar{2}$ 1	3.627	1.155
2	0.277	m	44 $\bar{8}$ 3	1.065	0.295
3	0.249	f	21 $\bar{4}$ 1	1.042	0.518
4	0.162	f	4041	1.885	0.3055
5	0.310	ddd	25 $\bar{7}$ 3	0.584	0.363
6	0.303	dd	84 $\bar{4}$ 5	0.679	0.206
7	0.295	ddd	23 $\bar{5}$ 2	0.811	0.478
8	0.242	d	80 $\bar{8}$ 3	0.900	0.2175
9	0.184	d	1341	1.007	0.371
10	0.154	dd	0441	1.885	0.2805

(1) Per il passaggio dagli indici Bravais-Miller (esagonale)  $hkl$  a quelli  $pqr$  di Miller (romboedrico) ho usato le note formule:

$$p = 2h + k + l ; q = k - h + l ; r = -h - 2k + l ; h = \frac{p - q}{3} ; k = \frac{q - r}{3} ; l = \frac{p + q + r}{3} .$$

$$(2) \lambda_{\min.} = \frac{Ve}{h} .$$

Viene così confermata dai fotogrammi di Laue l'ipotesi dedotta dai fotogrammi delle polveri di una cella ortorombica di lato 4.42 Å e rapporto assiale  $c/a$  1.29-1.30. Tale cella è la terza parte di un prisma esagono definito dalle medesime costanti, contenente 3 molecole  $\text{CrCl}_3$ .

Il volume della cella elementare per un  $c/a = 1.30$  è di  $97.0 \cdot 10^{-24}$  cmc. Essendo  $263 \cdot 10^{-24}$  gr. il peso di una molecola di  $\text{CrCl}_3$ , si calcola una densità di 2.71.

Tale valore è compreso tra quelli determinati da altri sperimentatori e, come è naturale, molto vicino al massimo di essi<sup>(1)</sup>.

La simmetria dei fotogrammi di Laue può venire attribuita a varie classi del sistema romboedrico, quali la emimorfica emiedrica (ditrigonale piramidale), enantiomorfica emiedrica (trapezoidale), oloedrica (ditrigonale scalenoedrica), ma troppo pochi sono i punti del fotogramma di Laue e troppo incerta è la stima delle intensità dei fotogrammi delle polveri per permettere un calcolo esatto della struttura atomica.

Più facilmente confrontabili appaiono le intensità relative alle riflessioni di ordine superiore della faccia (0001) nell'esame del fotogramma ottenuto col metodo del cristallo rotante da una laminetta di cloruro di cromo.

La tabella n. 3 indica per ognuna delle bande osservate in tale fotogramma il seno dell'angolo di riflessione, le intensità osservate, e la distanza reticolare  $c$  della (0001).

TABELLA III.

*Cristallo rotante di  $\text{CrCl}_3$ . — Anticatodo di rame.*

$\frac{\theta}{2}$	$i$	$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	K	$d$	$hkl$	$c$	$\frac{S}{n}$
7.3	d	0.1270	$\beta$	5.43	0001	5.43	—
8.0	f	0.1393	$\alpha$	5.524	0001	5.52	7
14.4	dd	0.294	$\beta$	2.77	0002	5.54	—
16.0	f	0.276	$\alpha$	2.79	0002	5.58	20.5
24.0	ddd	0.407	$\alpha$	1.892	0003	5.676	2.3
29.1	md	0.487	$\beta$	1.417	0004	5.668	—
32.7	f	0.541	$\alpha$	1.423	0004	5.692	19.0
43.3	m	0.677	$\alpha$	1.137	0005	5.685	1.4
					$\bar{2}024$		5.0

(1) Secondo CLARKE e ABBOTT (« Am. J. Sci. 'Sill.' », 3, 14, 281; « J. B. », 1877, 44) il p. sp. del cloruro di cromo è 2.361; secondo CLARKE e GRABFIELD è 2.757 (« Am. Chem. J. », 5 1884, 240). Nelle *International Critical Tables of National Research Council*, New York, vol. 1°, p. 132, è indicato 2.7.

Si osserva che le riflessioni di ordine dispari (di 3° e di 5°) appaiono tutte meno intense di quelle di ordine pari (di 2° e di 4°). Solo quella di 1° ordine appare quasi egualmente intensa come quelle di 4° e di 2°. Tra le numerose ipotesi che ho supposto per il calcolo della struttura atomica non mi fu facile trovarne qualcuna che accordi pienamente, secondo il calcolo del fattore di struttura, con le intensità osservate nei fotogrammi. Ho anche esaminato, pur non richiedendolo la lunghezza d'onda dei fotogrammi di Laue, delle celle di volume doppio di quella precedentemente descritta, aventi un rapporto assiale di 2.60, e contenenti due molecole di cloruro di cromo, senza ottenere risultati migliori. Ho in special modo esaminato i due tipi di struttura, sembrandomi essi i più probabili, che sono rispettivamente definiti dalle seguenti coordinate degli atomi:

- a) Cr: 000  
 Cl:  $\frac{1}{3}u$  ;  $0\frac{1}{3}v$  ;  $\frac{2}{3}\frac{2}{3}z$
- b) Cr: 000  
 Cl:  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u_1$  ;  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}v_1$  ;  $00z_1$ .

Nella tabella n. 3 sono indicati per le macchie del fotogramma del cristallo rotante i rapporti tra i fattori di struttura e l'ordine di riflessione. Il fattore di struttura era stato calcolato in base all'ipotesi b) ponendo  $u_1 = \frac{1}{4}$ ,  $v_1 = \frac{3}{4}$ ,  $Z_1 = \frac{1}{2}$  e supponendo il potere dispersivo degli atomi proporzionale al numero atomico e non al numero degli elettroni degli ioni corrispondenti. Meno buono è l'accordo tra fattore e l'intensità osservata per alcune macchie di Laue che hanno indici molto elevati, per le quali è notevole l'influenza di piccole variazioni nel valore dei parametri.

Secondo tale struttura ed i valori dei diametri atomici calcolati da Vassastjerna e Goldschmidt, il cloruro cromico avrebbe una struttura non ionica, in accordo con le proprietà chimiche e fisiche di tale composto, che differiscono notevolmente da quelle della maggior parte degli altri cloruri metallici.

Dall'esame che sto ora completando di altri alogenuri, come quelli di alluminio e ferrico anidri, di cui riferirò in una prossima Nota, spero di trarre ulteriori e più sicure deduzioni sulla struttura atomica e sull'isomorfismo di questa interessante classe di composti dei metalli trivalenti.

*Conclusione.* Il cloruro cromico appartiene cristallograficamente al sistema romboedrico e verosimilmente alla classe oloedrica, ha una cella elementare contenente una molecola di  $\text{CrCl}_3$ , di lato  $a = 4.42 \text{ \AA}$  ed un rapporto assiale  $c/a = 1.29-1.30$ . Si calcola per esso una densità di 2.71.