

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. V, serie 6^a, 1^o sem., fasc. 12 — Roma, giugno, 1927.

Struttura cristallina del tricoloromercurato di cesio

NOTA

DI

G. NATTA



RÓMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

1927

Chimica. — *Struttura cristallina del tricoloromercurato di cesio* ⁽¹⁾.
Nota di G. NATTA, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Tra i numerosi alogenuri doppi del mercurio coi metalli alcalini solo quelli del cesio, corrispondenti alla formula $CsHgA_2$, (dove A è il simbolo dell'alogeno) possono in determinate condizioni cristallizzare nel sistema monometrico. Per raffreddamento di una soluzione concentrata calda di alogenuro mercurico, contenente un eccesso di alogenuro di cesio, cristallizzano dei cubetti imperfettamente sviluppati, con tremie molto pronunciate, di aspetto analogo al cloruro di sodio. Talvolta gli spigoli del cubo sono tagliati dalle faccie meno sviluppate del rombododecaedro.

La leggera birifrangenza di questi cristalli, osservata già da Wells ⁽³⁾, fu da Penfield ⁽⁴⁾ considerata come anomala. Scompare infatti rompendo i cristalli ed esaminandone i frammenti e può forse essere dovuta a delle tensioni interne che si creano durante il rapido ed imperfetto accrescimento.

Ho creduto interessante, anche dal punto di vista chimico, studiare con i metodi roentgenografici questi composti per poter riconoscere come si dispongano gli atomi nella intima tessitura reticolare, e poter precisare se le molecole dei due sali semplici mantengano nel sale doppio la loro unità, oppure se gli atomi di alogeno si coordinino intorno all'atomo di mercurio analogamente ai gruppi NH_3 intorno al cobalto nei complessi aminocobaltici e similmente al cloro intorno al platino nei cloroplatinati.

Esaminai, sia col metodo delle polveri che con quello classico di Laue, il cloromercuriato di cesio, preparato con il metodo precedentemente descritto, curando che le soluzioni da cristallizzare contenessero un eccesso di cloruro di cesio per evitare la formazione della modificazione rombica del composto $CsHgCl_2$ ⁽⁵⁾.

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

(2) Nella seduta del 19 giugno 1927.

(3) WELLS, « Amer. Journ. Sc. », 1892, (3) 44, 221; « Zeitschr. anorg. Chem. », 1892, 2, 407.

(4) PENFIELD, « Amer. Journ. Sc. », 1892, (3), 44, 311; « Ausz. Zeitschr. f. Krystall. », 23, 608.

(5) H. W. FOOTE e F. L. HAIGH, « Journ. Am. Chem. Soc. », 33, 459 (1911).

Le linee di diffrazione del fotogramma delle polveri, ottenute con la radiazione monocromatica di un anticatodo di rame, si ordinano facilmente per una struttura cubica o strettamente pseudocubica, tipo corpo centrato.

Nella tabella seguente sono indicati i seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, gli indici delle faccie ed il lato a della cella elementare. Si osserva che mancano le linee dovute a faccie aventi gli indici tutti dispari, o uno dispari ed uno pari e ciò in accordo alla supposizione di una struttura del tipo corpo centrato.

| $\text{sen } \frac{\theta}{2}$ | d | (h k l) | a | Int. | $n S^2$ |
|--------------------------------|-------|----------------|------|------|---------|
| 0.202 | 3.800 | (110) | 5.38 | md | 156 |
| 0.284 | 2.710 | (002) | 5.38 | m | 208 |
| 0.347 | 2.113 | (112) | 5.42 | m | 312 |
| 0.401 | 1.920 | (220) | 5.43 | mf | 415 |
| 0.447 | 1.723 | (103) | 5.44 | m | 312 |
| 0.529 | 1.456 | (132) | 5.44 | f | 624 |
| 0.599 | 1.284 | (114) (303) | 5.44 | m | 468 |
| 0.632 | 1.218 | (204) | 5.44 | m | 830 |
| 0.662 | 1.163 | (332) | 5.45 | d | 312 |
| 0.721 | 1.068 | (105) (143) | 5.45 | f | 936 |
| 0.777 | 0.991 | (125) | 5.43 | m | 624 |
| 0.825 | 0.934 | (350) (334) | 5.45 | md | 624 |
| 0.875 | 0.880 | (161) (235) | 5.43 | mf | 936 |

Il lato della cella elementare risulta 5.44 \AA , il volume $161 \times 10^{-24} \text{ ccm}$. Supponendo che questa contenga una molecola CsHgCl , si calcola per la densità 4.53. Per controllo ho determinato sperimentalmente la densità, usando un piometro ripieno di toluolo. La densità, che non mi risulta precedentemente nota, è 4.266 e come al solito appare leggermente inferiore a quella calcolata.

La disposizione atomica più semplice, che soddisfa ai requisiti di simmetria del sistema cubico, è quella che presenta i vertici ed il centro del cubo occupati dagli atomi metallici ed i centri delle faccie occupati dagli

atomi di cloro. I fattori di struttura calcolati in base a questa supposizione non si oppongono ai dati di intensità sperimentale dei fotogrammi delle polveri. Resta da stabilire se il centro del cubo è occupato dal mercurio o dal cesio. A questo scopo si presta meglio l'esame dei fotogrammi di Laue.

Uno di questi, che è riprodotto schematicamente in figura insieme alla proiezione gnomonica disegnata in scala ridotta, è stato ottenuto dirigendo

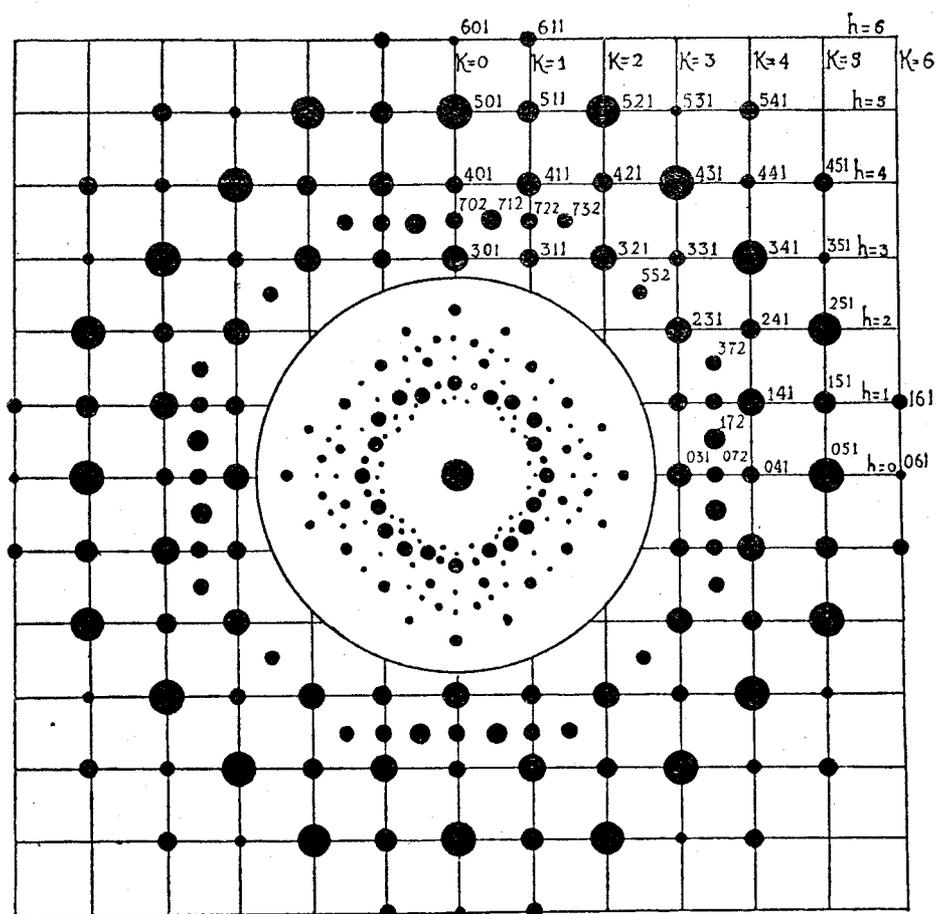


Fig. 1.

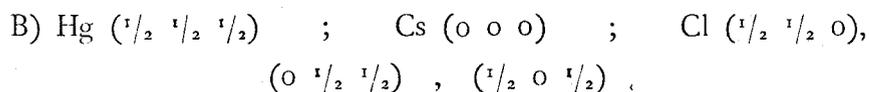
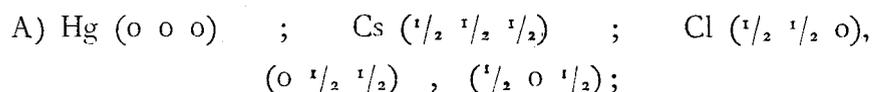
un fascio di raggi X, emessi da un anticatodo di tungsteno sotto una tensione di 60 KV., normalmente alla faccia di cubo.

Tali fotogrammi di Laue confermano la simmetria cubica dei cristalli esaminati e permettono, osservando l'intensità relativa delle diverse macchie di diffrazione, di determinare la struttura atomica con maggiore sicurezza di quanto possa farsi in base ai soli fotogrammi delle polveri. Il loro aspetto è caratteristico e già un loro esame qualitativo può dare degli indizi importanti.

Prendiamo, ad esempio, in considerazione le sole zone di punti comprendenti le facce aventi come primo indice 4 o 5 o 6, trascurando quelle

aventi come primo indice 3, perchè la piccola distanza reticolare di queste ultime ed il maggiore angolo di riflessione permette la sovrapposizione delle riflessioni di primo e di secondo ordine. Si osserva che le macchie dovute alle faccie (401), (421), (441) sono deboli o medie, mentre le (411), (431) sono fortissime. Nella zona a primo indice 5 si ha invece la (501), (521) forti mentre sono deboli la (511) e la (531). Per la zona a primo indice 6 si osserva debole 11 (611) mentre sono estremamente deboli e quasi impercettibili la (601) e la (621). La mancanza delle (541), (641) ecc., è dovuta all'assenza di lunghezze d'onda inferiori ai 0.20 Å e conferma la supposizione che la cella elementare contenga una sola molecola ed abbia un lato eguale a 5.44 Å e non ad un multiplo di questo valore. L'intensità quasi eguali della (301), (311), ecc., sono dovute alla sovrapposizione delle riflessioni di secondo ordine (602) e (622) ad eguale fattore di struttura.

Prendendo in considerazione le due ipotesi di struttura atomica definite dalle seguenti coordinate degli atomi:



si osserva che il fattore di struttura per le faccie $(2l, 2m, n)$, dove l, m ed n sono numeri qualsiasi dispari, è secondo l'ipotesi B): $\text{Hg} - \text{Cs} + \text{Cl}$, mentre secondo l'ipotesi A) è: $\text{Cs} - \text{Hg} + \text{Cl}$. Con Hg, Cs e Cl s'intende il numero di elettroni dell'ione (numero atomico più la valenza per il cloro, numero atomico meno la valenza per il cesio e per il mercurio). Per le faccie $(2l, m, n)$ il fattore di struttura è $\text{Hg} + \text{Cs} - \text{Cl}$ tanto per l'una che per l'altra ipotesi.

Risulterebbe perciò che secondo A) le faccie (401), (421), (601), ecc. hanno un fattore di struttura 6, mentre secondo l'ipotesi B) hanno 42. Il fattore per le faccie (411), (431), ecc., è 115 tanto per l'uno che per l'altra ipotesi.

Siccome l'intensità della radiazione riflessa è proporzionale al quadrato del fattore di struttura, l'intensità delle faccie $(2l, 2m, n)$ dovrebbe essere secondo A) 37 volte inferiore a quella delle faccie $(2l, m, n)$ e perciò tali macchie in pratica dovrebbero risultare invisibili. Secondo la struttura B) invece i rapporti tra le intensità è di poco superiore a 7, in accordo con i valori sperimentali.

Per le faccie (l, m, n) il fattore di struttura sarà $\text{Cs} + 3\text{Cl} - \text{Hg}$ ossia 30 secondo B), sarà invece $\text{Hg} + 3\text{Cl} - \text{Cs}$ ossia 78 secondo A).

Per quest'ultima struttura l'intensità delle (511), (531) dovrebbero essere circa la metà della intensità della (501) in contrasto con i valori sperimentali che si accordano invece per la struttura B).

Nella figura 2 è indicata la cella elementare secondo tale disposizione atomica.

La struttura B) non è nuova. Essa è simile a quella proposta per la perovskite⁽¹⁾ ed a quella data da van Arkel⁽²⁾ per il fluoruro doppio di

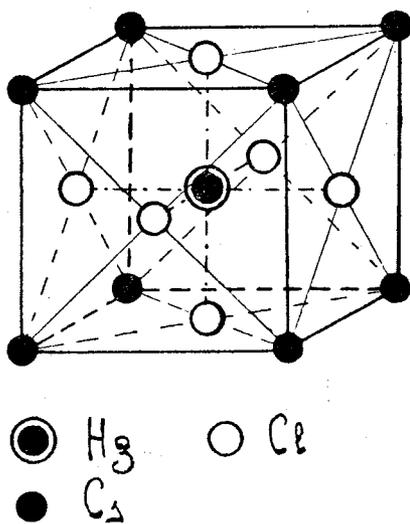


Fig. 2.

magnesio e potassio, KMgCl_3 , che ha quindi una struttura dello stesso tipo di quella del composto qui studiato.

Nel nostro caso tale struttura è anche confermata dalla migliore utilizzazione dello spazio reticolare, essendo il diametro apparente dell'ione Cs^+ maggiore di quello dell'ione Hg^{++} .

La distanza $\text{Cs} - \text{Cl}$ misurata tra i centri risulterebbe 3.92 \AA , mentre la distanza $\text{Hg} - \text{Cl}$ sarebbe 2.74 \AA . Supponendo eguale a 1.81 il raggio del Cl si calcolerebbe per il mercurio ione bivalente un raggio 0.91 \AA e per il cesio 1.85 \AA , valori leggermente diversi da quelli (rispettivamente 1.12 e 1.65) dati da Goldschmidt⁽³⁾.

Secondo la struttura A) risulterebbe invece eguale a 0.91 \AA il raggio del Cs^+ in grande disaccordo col valore (1.65) calcolato dagli altri composti alogenati del cesio.

(1) La struttura della perovskite, che è rombica ma pseudocubica, deve differire di poco da quella definita dalle coordinate: $\text{Ca} (000)$; $\text{Ti} (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$; $\text{O} : (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$. Vedi G. R. LEVI e G. NATTA, «Rend. Acc. Lincei», vol. 2°, serie 6ª, 2° sem., 1° fasc. (1925). T. BARTH, «Norsk Geologisk Tidsskrift» 8, 201, (1925).

(2) A. E. VAN ARKEL, *Physica*, 5°, 162 (1925).

(3) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. 7° «Norske Videnskaps-Akad.» Oslo, 1. Matem. Klasse 2° (1926).

Nessun dubbio può perciò rimanere sulla struttura del composto da noi studiato. Gli atomi di cloro si dispongono intorno all'atomo di mercurio a egual distanza da questo lungo tre rette normali tra di loro. Tale disposizione degli atomi coordinati intorno all'atomo coordinante è ripetuta in altri complessi, ed è analoga alla disposizione dei gruppi NH_3 intorno al cobalto nell'ioduro di esamminocobalto⁽¹⁾, colla sola differenza che nel nostro caso ogni atomo di cloro essendo a eguale distanza da due atomi di mercurio fa parte contemporaneamente di due gruppi ($\text{Hg} \cdot 6\text{Cl}$) contigui.

L'impacchettamento degli atomi nel reticolo del CsHgCl_3 , non è dei migliori, se si ammette che si mantengano i diametri atomici calcolati da Goldschmidt. Ciò forse spiegherebbe la facilità con cui la modificazione monometrica si trasforma in altra rombica, forse più compatta.

Conclusioni. Il cloromercuriato di cesio CsHgCl_3 , ottenuto per cristallizzazione della soluzione contenente un eccesso di cloruro di cesio, appartiene al sistema monometrico. Ha una cella elementare cubica di lato 5.44 \AA . La posizione degli ioni nella cella è definita dalle coordinate seguenti:

$\text{Hg} (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$; $\text{Cs} (0 \ 0 \ 0)$; $\text{Cl} (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$, $(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$.

La densità calcolata risulta 4.53.

(1) R. W. WICKOFF e L. M. DENNIS, « Amer. Journ. Sc. », 12°, 503 (1926).