

NATTA G. E PASSERINI L.

Isomorfismo, polimorfismo e morfotropia. - I. Composti del tipo ABX_3

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, ANNO LVIII. FASC. VII.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA
GENERALE ED APPLICATA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154 -

1928 - VI.

NATTA G. e PASSERINI L. — Isomorfismo, polimorfismo e morfotropia. - I. Composti del tipo ABX_3 .

I dati che fornisce l'analisi röntgenografica della intima struttura dei cristalli aprono nuovi indirizzi per lo studio delle leggi fondamentali dell'isomorfismo e del polimorfismo e mettono in evidenza le relazioni strette che collegano questi fenomeni con la forma e le dimensioni geometriche dei reticoli e principalmente col diametro apparente degli atomi e degli ioni, pietre costitutive (bausteine) dell'edificio reticolare. È appunto per cercare di stabilire alcune di queste relazioni che abbiamo intrapreso l'esame coi raggi X di alcune serie isomorfe.

Tra i più belli esempi di serie morfotropiche che sono legate al polimorfismo e che sono già state oggetto di studi numerosi, anche röntgenografici, sono da rimarcarsi due tipi di composti: ABX_3 e ABX_4 .

Riguardo al primo di questi tipi, che comprende un larghissimo numero di composti chimici, il Goldschmidt (1) in base a numerosi lavori röntgenografici potè sintetizzare in semplici formule le relazioni che devono intercedere tra le dimensioni atomiche degli atomi costituenti

(1) *Goldschmidt*, Verteilungsges. d. Elemente VII, Norske Vid. Akad, Oslo (1926).

affinchè possano sussistere certi tipi di struttura e cercò di determinare quali modificazioni morfotropiche porti la sostituzione nel reticolo degli atomi A e B. Però le sue osservazioni si riferiscono esclusivamente a sali di acidi ossigenati e precisamente a clorati, bromati, iodati, nitrati, niobati di metalli monovalenti (alcalini), a carbonati, silicati, titanati, stannati, manganati di metalli bivalenti, ad alluminati e galliati di metalli trivalenti.

Mancano invece o sono scarsissime le osservazioni sulle numerose altre serie di composti del tipo ABX_3 . Nessun dato röntgenografico abbiamo ad esempio sulla serie di composti derivanti da solfo- o da seleno-anidridi, ad es.: tritiocarbonati, solfostannati di metalli bivalenti, ecc. Un'altra serie vasta di composti del tipo ABX_3 è quella dei sali doppi tra alogenuri bivalenti ed alogenuri di metalli bivalenti: alogenomercuriati, alogenocadmiati, alogenzincati, ecc. A questa serie appartengono il fluoruro doppio di magnesio e potassio, studiato da van Arkel⁽²⁾, il cloromercuriato di cesio esaminato da uno di noi⁽³⁾, il clorocadmiato di cesio studiato da Ferrari⁽⁴⁾.

Noi abbiamo ora cercato di ritrovare quali relazioni intercorrano tra i diametri atomici degli elementi A, B ed X affinchè possa presentarsi la struttura tipo cloromercuriato di cesio, e quali variazioni morfotropiche e quali serie isomorfe possano presentarsi sostituendo nel reticolo oltre che gli ioni A o B anche l'ione X.

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo preparato ed esaminato coi raggi X vari alogenomercuriati ed alogenocadmiati di metalli alcalini. Tra questi soltanto il tricloro-, il tribromo-, il monoclorodibromo- ed il monobromodicloro-, mercuriato di cesio sono descritti nella letteratura come cubici. Tutti gli altri alogenomercuriati, alogenocadmiati od alogenzincati descritti appaiono possedere bassa simmetria, per lo più rombica o monoclina. Anche gli alogenomercuriati cubici su elencati presentano un'altra modificazione a bassa simmetria e sono perciò dimorfi.

Struttura cristallina del tribromomercuriato di cesio. — La modificazione cubica del tribromomercuriato di cesio si ottiene con metodo analogo a quello descritto per il triclomercuriato, ma con maggiore difficoltà che per questo e solo partendo da soluzioni molto più ricche

⁽²⁾ A. E. van Arkel, *Physika*, 5, 162 (1925). ⁽³⁾ G. Natta, *Rend. Accad. Lincei*, 5, VI, 1003 (1927). ⁽⁴⁾ A. Ferrari e A. Baroni, *Rend. Accad. Lincei*, 6, VI, 418 (1927).

in alogenuro di cesio. Si ottengono dei prismi rettangolari fortemente birifrangenti. L'anomalia ottica di questo composto fu già osservata da Wells e Penfield ⁽⁵⁾, che non riuscirono però a determinarne sicuramente le cause. Noi riteniamo che questa birifrangenza sia soltanto anomala, avendo osservato che si affievolisce notevolmente o addirittura sparisce dopo alcuni mesi dalla preparazione. È forse dovuta a tensioni e a deformazioni interne prodotte dal rapido accrescimento.

Noi abbiamo esaminato tali cristalli col metodo di Laue e del cristallo rotante non avendo potuto ottenere col metodo delle polveri dei fotogrammi con linee sufficientemente chiare. I fotogrammi ottenuti dirigendo i raggi X normalmente ad una faccia di cubo presentano una simmetria cubica perfetta e sono perfettamente identici a quelli ottenuti secondo le altre faccie di cubo dello stesso cristallo (a differenza della perowskite). Questo dimostra che il reticolo presenta una simmetria röntgenografica cubica e viene in appoggio all'ipotesi che la birifrangenza osservata sia anomala.

L'aspetto dei fotogrammi di Laue, escluse leggere differenze di intensità di alcune macchie, è perfettamente identico a quello del tricloromercuriato di cesio, che uno di noi ha riprodotto schematicamente in una precedente nota ⁽⁶⁾.

Per determinare le costanti cristallografiche abbiamo calcolato il fotogramma del cristallo rotante ottenuto facendo ruotare il cristallo attorno ad un asse di simmetria quaternaria, ed usando la radiazione monocromatica di un anticatodo di rame. Nella tabella seguente sono indicati i seni degli angoli di riflessione, le distanze reticolari, il lato della cella elementare, le intensità osservate e quelle calcolate.

TABELLA I.

hkl	sen $\theta/2$	d	a	I. oss.	I. calc.
100	0,139	5,535	5,53	d	184
002	0,269	2,856	5,71	mf	492
102	0,299	2,571	5,76	mf	174
202	0,384	2 042	5,77	f	983
003	0,401	1,920	5,76	dd	76
103	0,422	1,823	5,77	md	368
203	0,481	1,601	5,77	d	174
303	0,565	1,362	5,77	mf	185
204	0,596	1,291	5,77	ff	1969
105	0,680	1,132	5,77	m	368

⁽⁵⁾ Wells, Amer. Journ. Sc., (3), 44, 221 (1892); Zeitschr. f. anorg. Chem., 2, 407 (1892); Penfield, Amer. Journ. Sc., (3), 44, 311 (1892); Zeitschr. f. Kristall., 23, 208.

⁽⁶⁾ G. Natta, loc. cit.

Il lato della cella elementare risulta $a = 5,77 \text{ \AA}$. In base al fotogramma di Laue, la minima lunghezza d'onda calcolata secondo questa ipotesi risulta superiore alla minima lunghezza d'onda emessa dal tubo. Questo dimostra che la cella elementare non ha dimensioni multiple di quelle calcolate in base al cristallo rotante.

Supponendo che la cella elementare contenga una molecola si calcola in base al suo volume di $192,10 \cdot 10^{-24} \text{ cmc}$. una densità $d = 4,975$.

Nell'ultima colonna della Tabella I, sono indicate le intensità calcolate secondo la formula semplificata nS^2 , dove S è il fattore di struttura ed n è uguale a 4 per le faccine $(0\ 0\ s)$ e $(0\ s\ s)$, ad 8 per le faccine $(0\ r\ s)$, dove r ed s sono due numeri interi diversi.

Il fattore di struttura è stato calcolato per una struttura tipo cloromercuriato di cesio, definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$\begin{aligned} \text{Cs} &= (0\ 0\ 0); \text{Hg} = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}). \\ \text{Br} &= (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0); (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}); (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

L'accordo tra le intensità osservate e quelle calcolate è ottimo.

Anche per il fotogramma di Laue, per le riflessioni corrispondenti ad una lunghezza d'onda minore del doppio del λ min. ($2 \times 0,20 \text{ \AA}$), si ha un buon accordo tra intensità osservate e calcolate.

SOLUZIONI SOLIDE TRA TRICLORO- E TRIBROMOMERCURIATO DI CESIO.

L'isomorfismo tra i due alogenomercuriati appare confermato, se si osservano i cristalli di miscela che si separano da soluzioni acquose di cloruro (o di bromuro) di mercurio e di bromuro (o di cloruro) di cesio.

Nella letteratura sono descritti due composti ottenuti per questa via. Il monoclorodibromo- ed il monobromodicloromercuriato di cesio. Dall'analisi dei prodotti ottenuti per cristallizzazione e dall'esame röntgenografico noi abbiamo osservato che i composti su descritti non debbono ritenersi individui chimici ma non rappresentano che dei termini intermedi nella serie continua di soluzioni solide esistenti tra i due composti.

Nella Tabella II, sono indicati i valori calcolati dai fotogrammi delle polveri, ottenuti con anticatodo di rame, di due soluzioni solide contenenti la prima 10,80 % di Cl ed il 23,40 % di Br, l'altra il 6,74 % di Cl ed il 30,47 % di Br (composizione quest'ultima molto vicina all'ipotetico CsHgClBr_2).

Sono state calcolate, oltre i lati delle celle elementari, che risultano intermedi a quelli del CsHgCl_3 e del CsHgBr_3 , anche le intensità che accordano con quelle sperimentali. Per il calcolo delle intensità si è supposto un numero atomico fittizio per gli atomi di alogeno, intermedio tra quello del Cl e del Br e proporzionale alla loro percentuale relativa. I fotogrammi di Laue dei cristalli, che otticamente presentano le stesse anomalie del CsHgCl_3 e del CsHgBr_3 , appaiono di aspetto perfettamente simile ai fotogrammi di questi ultimi, ma con intensità intermedie, e presentano una perfetta simmetria cubica. Non si presentano macchie di Laue soprannumeri e nemmeno macchie per le quali la lunghezza d'onda calcolata richieda una cella elementare di lato multiplo di quello che si è calcolato dai fotogrammi delle polveri. Siamo perciò in presenza di soluzioni solide ideali.

La soluzione solida al 10,80 % di Cl presenta un lato della cella di 5,60 Å (teorico secondo la legge di Vegard 5,585 Å) e quella al 6,74 % di Cl, 5,66 Å (teorico 5,65 Å), hanno una densità, calcolata in base al volume della cella elementare, rispettivamente di 4,79 (teorica secondo un'ipotesi di proporzionalità con la composizione 4,83) e di 4,85 (teorica 4,88).

STRUTTURA CRISTALLINA DEL TRIBROMOCADMIATO DI CESIO.

Questo composto è stato preparato da Wells (7) per cristallizzazione da una soluzione contenente quantità equimolecolari di bromuro di cadmio e di bromuro di cesio. Nulla nella letteratura è detto riguardo alla sua struttura cristallina. Noi lo abbiamo studiato perchè da considerazioni teoriche, che esporremo in seguito, ci parve probabile che questo composto cristallizzasse nel sistema cubico e fosse isomorfo col corrispondente sale di mercurio.

Lo abbiamo ottenuto partendo da mezzo grammo di bromuro di cesio e da poco meno di bromuro di cadmio, per concentrazione della soluzione acquosa, sotto forma di cristallini incolori che al microscopio appaiono monorifrangenti ma con faccie mal sviluppate, tanto piccoli ed imperfetti che non ci è stato possibile esaminarli con il metodo di Laue e del cristallo rotante, ma soltanto con quello delle polveri.

Nella Tabella III sono raccolti i valori calcolati da un fotogramma ottenuto con un anticatodo di rame.

(7) *Wells und Walden, Z. anorg. Chem., 5, 270 (1894).*

TABELLA III.

hkl	sen. $\theta/2$	d	a	I. oss.	I. calc.
111	0,267	2,884	5,00	m	107
201	0,355	2,297	5,13	md	46
121	0,365	2,110	5,15	md	98
220	0,421	1,827	5,17	f	484
003	0,444	1,734	5,20	d	82
301	0,467	1,649	5,22	m	98
131	0,484	1,589	5,26	mf	322
230	0,522	1,475	5,31	d	19
231	0,540	1,424	5,32	m	196
400	0,577	1,334	5,33	mf	242
330	0,613	1,256	5,32	d	49
133	0,629	1,222	5,33	f	322
124	0,661	1,165	5,33	d	37

L'intensità è stata calcolata per una struttura tipo cloromercuriato di cesio, ed accorda con quella sperimentale.

La cella elementare risulta di lato $a = 5,33 \text{ \AA}$, e perciò maggiore di $0,13 \text{ \AA}$ di quella del triclorocadmiato di cesio e minore di $0,44 \text{ \AA}$ di quella del tribromomercuriato.

Il volume della cella elementare risulta $151,42 \cdot 10^{-24} \text{ cmc.}$ e la densità calcolata è perciò 5,38.

TRIODOCADMIATO E TRIODOMERCURIATO DI CESIO.

Malgrado i numerosi tentativi non siamo riusciti ad ottenere una modificazione cubica per il triiodomercuriato, che differisce perciò dagli altri alogenomercuriati del cesio. Abbiamo solo ottenuto la modificazione monoclinica già descritta da Wells⁽⁸⁾.

Del triiodocadmiato di cesio è solo descritto nella letteratura un idrato $\text{CsCdJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁹⁾. Cristallizza sotto forma di sottili laminette da una soluzione contenente gli ioduri nella quantità teorica. Per ottenere il CsCdJ_3 anidro ne abbiamo seccato l'idrato a 150° . Si ottiene così una polvere di aspetto amorfo che non dà linee nei fotogrammi se esaminata col metodo delle polveri. Abbiamo cercato di ottenerla cristallina scaldandola sino a fusione.

Temperatura di fusione 193° .

(8) Wells, loc. cit. (9) Wells, und Walden, loc. cit.

Per solidificazione si ottengono delle lamine cristalline facilmente sfaldabili, untuose al tatto, molli, facilmente deformabili, birifrangenti, dell'aspetto caratteristico dei cristalli contenenti ioni fortemente polarizzabili, aventi una densità $d = 5,48$.

I fotogrammi delle polveri eseguiti sulla sostanza macinata non presentano linee nette, forse, perchè, per la deformabilità dei cristalli, l'edificio cristallino viene alterato nella macinazione, ma soprattutto per la bassa simmetria che questo composto sembra possedere.

CONSIDERAZIONI SUI COMPOSTI DEL TIPO $A B X_3$.

Prima di esporre le nostre deduzioni sui composti da noi studiati, riassumiamo brevemente quanto ha in questo campo concluso Goldschmidt in base all'esame di numerosi composti ossigenati. Per molti di questi il Goldschmidt stabilisce quali relazioni debbano sussistere tra i diametri atomici degli ioni A e B e tra questi e quello di X , perchè si presenti la struttura cubica o quella romboedrica.

In base alla relazione:

$$\frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}(R_b + R_x)} = t$$

dove R_a , R_b , R_x sono rispettivamente i raggi atomici degli ioni A , B e X , afferma che si ritrova una struttura tipo perowskite se t ha un valore compreso tra 0,8 ed 1, una struttura del tipo dei sesquiossidi (corindone-ilmenite) se t è inferiore a 0,8.

A noi sembra che la perowskite non sia il composto più adatto per essere assunto come tipo di struttura, specialmente se si considera che la perowskite non ha una struttura cubica come il Goldschmidt suppone, ma indubbiamente possiede una simmetria più bassa, quasi certamente rombica, per quanto pseudocubica, come uno di noi ha osservato⁽¹⁰⁾, anche mediante i raggi X con il metodo di Laue, che è molto più sensibile di quello delle polveri, il solo che il Goldschmidt ha impiegato nello studio di questo composto. Noi indicheremo il tipo di struttura cubica definita dalle seguenti coordinate degli atomi:

$$A = (0 \ 0 \ 0); \quad B = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}); \quad X = (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0), (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}), (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$$

⁽¹⁰⁾ *G. R. Levi e G. Natta, Rend. R. Acc. Lincei 2° 6°, 39 (1925).*

che il Goldschmidt attribuisce alla perowskite, col nome di struttura *tipo cloromercuriato di cesio* essendo stata da uno di noi sicuramente confermata per questo composto anche in base all'esame dei fotogrammi di Laue ⁽¹¹⁾.

Al tipo ABX_3 appartengono inoltre la struttura romboedrica tipo calcite e quella rombica tipo aragonite. Il Goldschmidt afferma soltanto che il passaggio morfotropico tra i due tipi si può ottenere variando la grandezza dell'ione A . Un aumento del diametro atomico di A favorisce la struttura rombica, un rimpicciolimento la romboedrica, ma hanno anche influenza le dimensioni di B e di X .

Ritenendo incerti il diametro dell'ione carbonio tetravalente e quello dell'azoto pentavalente, il Goldschmidt non ha stabilito per quali valori di t si ha il passaggio dalla struttura rombica alla romboedrica.

Il raggio atomico del carbonio tetravalente, quale si calcolerebbe dai carbonati, è piccolissimo e certamente inferiore a $0,2 \text{ \AA}$ e con molta probabilità si aggira sui $0,1 \text{ \AA}$. Quello dell'azoto pentavalente pur essendo molto piccolo è probabilmente un poco maggiore e si aggirerebbe secondo noi sui $0,2 \text{ \AA}$.

Raccogliamo nella Tabella V i valori di t da noi calcolati assumendo $0,1 \text{ \AA}$ come raggio dell'ione C^{++++} e $0,2 \text{ \AA}$ per l'ione N^{++++} . Per l'ione Zn^{++} abbiamo assunto $0,76$ come raggio atomico ⁽¹²⁾, per gli altri metalli i valori indicati dal Goldschmidt.

TABELLA IV.

Serie dei nitrati monovalenti				Serie dei carbonati bivalenti			
ABX_3	Struttura	t	$R_A:R_X$	ABX_3	Struttura	t	$R_A:R_X$
$LiNO_3$	Romboedrica	0,98	0,591	$ZnCO_3$	Romboedrica	1,03	0,576
$NaNO_3$	»	1,07	0,754	$MgCO_3$	»	1,04	0,591
$AgNO_3$	»	1,15	0,857	$CoCO_3$	»	1,06	0,621
KNO_3	»	1,23	1,007	$FeCO_3$	»	1,07	0,629
$AgNO_3$	Rombica	1,15	0,857	$MnCO_3$	»	1,10	0,689
KNO_3	»	1,23	1,007	$CdCO_3$	»	1,17	0,780
NH_4NO_3	»	1,28	1,083	$CaCO_3$	»	1,18	0,803
$RbNO_3$	»	1,31	1,128	$CaCO_3$	Rombica	1,18	0,803
$TlNO_3$	»	1,31	1,128	$SrCO_3$	»	1,29	0,962
				$PbCO_3$	»	1,31	1,000
				$BaCO_3$	»	1,37	1,083

La struttura romboedrica si presenta per valori di t all'incirca compresi tra 1 e 1,20, quella rombica oltre 1,20 ed all'incirca sino a 1,3-1,4, mentre per valori superiori si possono avere altre strutture.

⁽¹¹⁾ G. Natta, loc. cit. ⁽¹²⁾ G. Natta, questa Gazzetta 58, 354, (1928).

Il polimorfismo si presenta ai confini tra le due serie per valori di t aggirantesi intorno ad 1,20 (sono dimorfi infatti il nitrato potassico, quello d'argento ed il carbonato di calcio per i quali si calcola rispettivamente per t 1,23 1,15 ed 1,18).

La struttura cubica dei clorati e dei bromati si ha invece per valori di t molto vicini ad 1. Ma per queste nuove strutture il valore di t che si calcola con una formola che è stata dedotta geometricamente dalla struttura cubica tipo cloromercuriato di cesio, non ha che un significato indiretto e perde della sua importanza.

È però possibile in generale per ogni tipo di struttura trovare una relazione tra i diametri atomici che riesca a determinare i limiti di esistenza della struttura considerata.

Tutte le relazioni su esposte sono ricavate soltanto da composti ossigenati. Vediamo ora se si mantengono per gli alogenoderivati e quali modificazioni morfotropiche porti la sostituzione dell'ione X e la presenza di ioni aventi un carattere di ioni fortemente polarizzabili.

Per gli alogenomercuriati di cesio avevamo notato che man mano che aumenta il peso atomico dell'alogeno tanto più difficilmente si riesce ad ottenere la modificazione cubica, che anzi per il trijodomercuriato non si conosce affatto. Lo stesso accade per le soluzioni solide tra i diversi alogenomercuriati di cesio, che presentano anche anomalie ottiche.

Per gli alogenocadmciati di cesio si ritrova la struttura cubica per i cloro ed i bromoderivati, che non presentano anomalie ottiche, non sono dimorfi come i corrispondenti alogenomercuriati e sono più facili ad ottenersi.

Si ha inoltre la struttura cubica per alcuni fluoroderivati di altri metalli alcalini, mentre tutti gli alogenomercuriati e cadmiati dei metalli alcalini, eccettuato il cesio, hanno strutture cristalline a simmetria inferiore alla cubica.

Vediamo ora se queste proprietà sono legate alle dimensioni atomiche. Nella tabella seguente sono indicati i valori di t da noi calcolati in base ai diametri atomici dati da Goldschmidt.

TABELLA V.

ABX ₃	Struttura	t	R _A :R _X
CsCdCl ₃	Cubica	0,86	0,911
CsCdBr ₃	»	0,85	0,842
CsCdI ₃	Non cubica	0,84	0,750
CsHgCl ₃	Cubica	0,84	0,911
CsHgBr ₃	»	0,83	0,842
CsHgI ₃	Monoclina	0,82	0,750
RbCdCl ₃	Rombica	0,82	0,823
RbHgCl ₃	»	0,80	0,823
KMgF ₃	Cubica	0,95	1,000
KNiF ₃	»	0,94	1,000
KZnF ₃	»	0,92	1,000

Risulta che per i cloro e per i bromoderivati, la struttura tipo cloromercuriato di cesio si ha per t maggiori di 0,830, una struttura monoclina si ha per valori di t minori. I composti che presentano un valore di t vicino a 0,830 appaiono dimorfi e la modificazione cubica appare tanto meno stabile quanto minore risulta t .

Fa eccezione l'iodocadmato di cesio che pur avendo t eguale a 0,840 non cristallizza nel sistema cubico. Non è questo il primo caso di composti dell'ione iodio che si discostano da quelli degli altri alogeni. Ciò è da attribuirsi alla polarizzabilità dell'ione iodio, che conduce alla formazione di strutture polarizzate a sviluppo laminare.

È interessante osservare che i limiti di esistenza della struttura tipo cloromercuriato di cesio, per quel che riguarda i valori relativi dei diametri atomici degli atomi componenti, si mantengono all'incirca invariati passando dai composti ossigenati ai composti alogenati, che hanno una costituzione chimica completamente diversa.

Anche le anomalie ottiche (perowskite) e i casi di polimorfismo, che si osservano ai limiti della struttura per i composti ossigenati, hanno un riscontro nelle anomalie ottiche e nel polimorfismo degli alogenomercuriati.

Nella Tabella VI sono indicati per alcuni composti alogenati del tipo ABX₃ le distanze A-X e B-X ed il raggio dell'ione X dedotto ponendo come raggi degli ioni fluoro, cloro, bromo, rispettivamente 1,33, 1,81, 1,96 Å.

TABELLA VI.

ABX ₃	a	A-X	B-X	Raggio del ione B ⁺⁺ trovato	Raggio del ione B ⁺⁺ noto
CsHgCl ₃	5,44	3,845	2,720	0,91	1,12
CsHgBr ₃	5,77	4,080	2,885	0,93	1,12
CsCdCl ₃	5,20	3,675	2,600	0,79	1,03
CsCdBr ₃	5,33	3,770	2,665	0,71	1,03
KNiF ₃	4,01	2,835	2,005	0,67	0,67
KZnF ₃	4,05	2,861	2,025	0,70	0,71
KMgF ₃	4,00	2,826	2,000	0,67	0,66

I raggi atomici indicati nell'ultima colonna sono quelli che si calcolano in base alle strutture note degli alogenuri semplici. Quelli di cadmio e mercurio non si possono calcolare in questo modo, sono stati perciò riportati per questi ioni i raggi atomici proposti da Goldschmidt.

Mentre per i fluoroderivati non si osserva una contrazione notevole dell'ione *B*, sembra si presenti molto forte (come già ha notato Ferrari per alcuni) per tutti gli alogenomercuriati ed alogenocadmiati presi in esame.

Per poterlo affermare con sicurezza sarebbe però necessario conoscere i raggi atomici che si calcolerebbero dagli alogenuri semplici.

Esporrò in una prossima nota alcune considerazioni sui composti che derivano dal tipo ABX₃; ponendo A=B. Stiamo a tale scopo esaminando alcune serie di composti non ancora studiate coi raggi X come quelle dei fosfuri e degli arseniuri dei metalli bivalenti.

CONCLUSIONI.

1. Sono stati esaminati coi raggi X alcuni alogenomercuriati ed alogeno cadmiati di cesio con i metodi delle polveri, di Laue e del cristallo rotante.

2. Le modificazioni cubiche del *tricloromercuriato* e del *tribromomercuriato di cesio* hanno una cella elementare, rispettivamente di lato 5,44 e 5,77 Å, contenente una molecola; una densità calcolata 4,53 e 4,97. Sono isomorfe e danno tra loro soluzioni solide in tutti i rapporti. Il monobromo-dicloro ed il monocloro dibromo-mercuriato di cesio non esistono come individui chimici ma appartengono alla serie continua di soluzioni solide, esistenti tra i due alogenomercuriati, ed hanno lo stesso reticolo di questi, ma deformato. Il lato della cella per tali cristalli misti segue con buona approssimazione la legge di Vegard.

3. Il *tribromocadmiato di cesio*, analogamente al tricolorocadmiato, cristallizza pure nel sistema cubico, è isomorfo coi precedenti composti. Ha una cella elementare di lato a 5,33 Å, una densità calcolata 5,38.

La struttura atomica di tutti i suindicati composti è definita dalle coordinate :

$$\begin{aligned} \text{Cs} &= (0\ 0\ 0); (\text{Hg}, \text{Cd}) = (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}). \\ (\text{Cl}, \text{Br}) &= (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0); (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

4. Il triiodocadmiato e il triiodomercuriato di cesio non sono isomorfi coi corrispondenti cloro e bromoderivati ed hanno una più bassa simmetria cristallina.

Il triiodocadmiato di cesio è stato preparato per disidratazione dell'idrato $\text{CsCdJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ha una densità 5,48, fonde a 193°.

5. Sono state determinate le relazioni che devono sussistere tra gli atomi *A*, *B* ed *X* dei composti ABX_3 affinché possano sussistere certi tipi di strutture cristalline.

Il valore di

$$t = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}(R_b + R_x)}$$

è stato calcolato per varie serie di composti. Per quelli ossigenati risulta inferiore a 0,8 per la struttura romboedrica (tipo corindone, ilmenite), è compreso tra 0,8-1,0 per la struttura cubica (tipo cloromercuriato di cesio), tra 1-1,20 per la struttura romboedrica (tipo calcite, nitrato sodico) tra 1,20-1,30 (1,40) per la struttura rombica (tipo aragonite). Il dimorfismo appare ai limiti tra le diverse serie.

Per gli alogenuri doppi del tipo ABX_3 valgono, entro certi limiti, analoghe relazioni: la modificazione cubica tipo cloromercuriato di cesio appare per valori di *t* superiori a 0,830. Sono dimorfi i composti aventi un *t* vicino a 0,830. Posseggono bassa simmetria (rombica o monoclina) i composti aventi *t* inferiori di 0,825. Si scostano da questi limiti soltanto gli iododerivati: il triiodocadmiato di cesio pur avendo un $t = 0,840$ non è isomorfo con gli altri alogenocadmiati di cesio, e ciò è dovuto alla presenza dell'ione iodio, fortemente polarizzabile.