
Chimica. — *Soluzioni solide per precipitazione ed isomorfismo tra complessi del platino e del tellurio tetravalente. — I. Struttura dei cloroplatinati di cesio e di rubidio*⁽¹⁾. Nota di G. NATTA e R. PIRANI presentata⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

I cloroplatinati di rubidio e di cesio ed il clorotellurito di cesio sono, come è noto, sali che hanno qualche applicazione in chimica analitica. Infatti la piccolissima solubilità del cloroplatinato di cesio, notevolmente inferiore a quella del corrispondente sale di potassio, viene usata sia per la identificazione qualitativa che per la determinazione quantitativa del cesio, come pure per la separazione per cristallizzazione frazionata di questo catione dagli altri cationi alcalini i cui cloroplatinati sono tutti più solubili. Analogamente la facilità con cui il clorotellurito di cesio cristallizza dalle soluzioni cloridriche in bellissimi cristalli cubici di aspetto caratteristico offre un metodo molto rapido per il riconoscimento microchimico del tellurio.

Dal punto di vista analitico l'esame delle costanti reticolari può essere un metodo molto esatto di conferma dei dati dell'analisi microchimica. Infatti per l'esame col metodo delle polveri può essere sufficiente, operando con speciali accorgimenti, meno di un milligrammo di sostanza. Un fotogramma di poco più di un'ora, con i dispositivi ordinari, può permettere di rilevare le alterazioni delle costanti reticolari prodotte dalla presenza di piccole percentuali di cationi isomorfi che forniscono soluzioni solide, che l'analisi microchimica non permette di distinguere dai composti puri.

La misura della deformazione della costante reticolare può fornire un metodo di apprezzamento quantitativo del catione isomorfo presente in una soluzione solida.

Se quindi nella precipitazione si ottiene una soluzione solida omogenea, cosa, come vedremo in seguito, possibile per il sistema $Cs_2PtCl_6-Rb_2PtCl_6$, si può determinarne dalle costanti reticolari la composizione.

Questo metodo può risultare interessante nel caso dell'esame di quantità molto piccole di precipitati, potendosi così rilevare in essi in modo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano, dicembre 1931.

(2) Nella seduta del 3 gennaio 1932.

quantitativo cationi isomorfi presenti in quantità non determinabili per via gravimetrica e solo altrimenti riconoscibili coll'analisi spettroscopica.

Esame dell'esacloroplatinato di cesio.

Abbiamo preparato questo sale col metodo già descritto da Bunsen⁽¹⁾ per precipitazione di soluzioni di cloruro di cesio con acido cloroplatinico. Windaus⁽²⁾ osserva che questo sale cristallizza in piccoli ottaedri e Groth⁽³⁾ presume che appartenga alla classe isomorfa dei composti cubici del tipo $A_2 B X_6$, che comprende anche il cloroplatinato di potassio.

Noi abbiamo esaminato questo composto con il metodo delle polveri e con anticatodo di ferro. Nella tabella I sono raccolti i risultati del calcolo del fotogramma. Tutte le linee si ordinano sui diagrammi di Hull pel sistema cubico e per un lato della cella elementare $a = 10.15 + 0.01 \text{ \AA}$. Non essendosi introdotta nel calcolo del fotogramma la correzione per lo spessore e l'opacità del preparato si è assunto per la costante reticolare il valore limite, per θ tendente a 180° , dei valori medi sperimentali. Il volume della cella risulta $1045,7 \times 10^{-24} \text{ cc.}$, da cui si calcola una densità, ammettendo che la cella contenga 4 molecole, di 4.25. Non è nota la densità sperimentale di questo composto, ma la densità calcolata è attendibile e conferma l'ipotesi che la cella elementare contenga 4 molecole.

Essendo presenti quindi nella cella elementare 8 ioni Cs, 4 ioni Pt e 24 ioni cloro, risultano possibili, ammessa l'equivalenza delle posizioni occupate nella cella dagli atomi dello stesso tipo, soltanto i gruppi spaziali Th^2, Th^3, Th^6 della classe diacisdodecaedrica, quelli O^2, O^3, O^6, O^7 della classe pentagonododecaedrica e Oh^4, Oh^5 della esacisottaedrica. La essenza nei fotogrammi di faccie aventi indici misti limita le possibili strutture a quelle che corrispondono ai gruppi spaziali: Th^3, Th^6, O^3, O^7 .

Risultano quindi possibili per l'esacloroplatinato di cesio solo gli stessi tipi di struttura già precedentemente discussi per il sale potassico⁽⁴⁾.

La posizione degli atomi nella cella elementare corrisponde alle seguenti coordinate.

(1) G. KIRCHOFF e R. BUNSEN, «Pogg. Ann.», 113 (1861), 352.

(2) A. WINDAUS, «Ber.», 42 (1909), 3775.

(3) P. GROTH, «Chemische Krystallographie», vol. I, p. 468.

(4) P. STOLL, *Raumgitter von Komplexsalzen. Dissertation.* Zürich (1926); «Zeitschr. f. Krist. Strukturberichte», 1912-1926, p. 445.

Pt	0, 0, 0 ;	1/2, 1/2, 0 ;	1/2, 0, 1/2 ;	0, 1/2, 1/2 .
Cs	1/4, 1/4, 1/4 ;	1/4, 3/4, 3/4 ;	3/4, 1/4, 3/4 ;	3/4, 3/4, 1/4 ;
	3/4, 3/4, 3/4 ;	3/4, 1/4, 1/4 ;	1/4, 3/4, 1/4 ;	1/4, 1/4, 3/4 .
Cl	$u, 0, 0$;	$u + 1/2, 1/2, 0$;	$u + 1/2, 0, 1/2$;	$u, 1/2, 1/2$;
	$\bar{u}, 0, 0$;	$1/2 - u, 1/2, 0$;	$1/2 - u, 0, 1/2$;	$\bar{u}, 1/2, 1/2$;
	$0, u, 0$;	$1/2, u + 1/2, 0$;	$1/2, u, 1/2$;	$0, u + 1/2, 1/2$;
	$0, \bar{u}, 0$;	$1/2, 1/2 - u, 0$;	$1/2, \bar{u}, 1/2$;	$0, 1/2 - u, 1/2$;
	$0, 0, u$;	$1/2, 1/2, u$;	$1/2, 0, u + 1/2$;	$0, 1/2, u + 1/2$;
	$0, 0, \bar{u}$;	$1/2, 1/2, \bar{u}$;	$1/2, 0, 1/2 - u$;	$0, 1/2, 1/2 - u$.

Per determinare il valore più probabile del parametro u abbiamo calcolato il fattore di struttura per valori di u compresi tra 0.20 e 0.25, che sono quelli che appaiono più attendibili in base all'esame dei raggi degli ioni costituenti, ed in base al confronto con quelli dei composti del tipo A_2BX_6 di cui la struttura è già conosciuta.

Nelle ultime quattro colonne della Tabella I sono raccolte le intensità calcolate con la formula:

$$I = Kn \frac{S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

dove n è il numero dei piani cooperanti ed S è il fattore di struttura calcolato ammettendo il potere refrattivo per i raggi X di ogni singolo ione proporzionale al numero dei suoi elettroni non nucleari (54 per l'ione cesio, 74 per il platino, 18 per il cloro).

Dal confronto delle intensità calcolate con quelle sperimentali il migliore accordo si ha per valori di u compresi tra 0.22 e 0.24. Nella colonna 5 sono appunto raccolte le intensità sperimentali misurate dall'altezza dei massimi letti da una microfotometria fatta con un microfotometro di Kipp e Zonen su di un fotogramma delle polveri ottenuto con anticatodo di ferro.

TABELLA I.
Cs₂PtCl₆ — Fe/ant :

h k l	sen $\frac{\theta}{2}$	d	a	I fot.	$n S^2$			
					$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$			
					u = 0.20	u = 0.22	u = 0.23	u = 0.25
111 β	0.1593	5.500	9.52	dd	—	—	—	—
111	0.1736	5.565	9.64	dd	848	622	565	405
200	—	—	—	—	4	< 1	< 1	< 1
202	0.2784	3.472	9.82	19	1722	1545	1496	1450
131	0.3256	2.970	9.84	6	528	539	568	631
222	0.3420	2.827	9.82	7	544	668	223	750
400 β	0.3556	2.466	9.86	9	—	—	—	—
400	0.3907	2.475	9.90	21	1687	1881	1950	2020
313	0.4226	2.290	9.98	9	436	157	238	485
402	—	—	—	—	23	2	< 1	< 1
151 β	0.4566	1.921	9.99	6	—	—	—	—
422	0.4720	2.048	10.03	21	1422	1562	1608	1675
151	0.5000	1.934	10.04	10	529	1075	818	404
333					3	6	29	405
440	0.5458	1.772	10.03	20	1963	2460	2684	2840
531	0.5712	1.694	10.03	11	1100	1068	1140	710
600	—	—	—	—	38	8	2	< 1
442					108	14	2	2
602	0.6087	1.588	10.04	17	2430	1735	1494	1300
353	—	—	—	—	155	246	275	320
622	0.6383	1.514	10.04	6	378	780	973	1190
642 β	0.6516	1.342	10.04	7	—	—	—	—
444	0.6648	1.452	10.06	15	875	1255	1060	1456
171	0.6852	1.411	10.06	10	242	150	167	294
551					1327	1043	810	294
640	0.6946	1.392	10.04	5	31	9	3	< 1
642	0.7183	1.346	10.06	15	3140	2610	2386	2200
731	0.7353	1.316	10.10	10	72	93	142	546
553					680	644	534	277
800	0.7660	1.262	10.08	9	606	790	896	1007

Segue TABELLA I.
Cs₂PtCl₆ — Fe/ant:

h k l	sen $\frac{\theta}{2}$	d	a	I fot.	$n S^2$ $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$			
					u = 0.20	u = 0.22	u = 0.23	u = 0.25
733	—	—	—	—	9	6	7	257
804 β	0.7762	1.129	10.09	dd	—	—	—	—
802	0.7889	1.226	10.10	6	148	67	9	< 1
644								
660	0.8099	1.194	10.12	13	1200	800	638	48
822								
555	0.8282	1.167	10.12	6	632	387	277	81
751								
844 β	0.8472	1.032	10.12	6	—	—	—	—
662	—	—	—	—	74	422	647	887
804	0.8542	1.132	10.13	15	1720	2600	3103	3600
911	0.8689	1.113	10.13	6	481	635	562	231
753								
842	—	—	—	—	555	128	27	< 1
1002 β	0.8829	0.994	10.14	4	—	—	—	—
664	0.8949	1.080	10.14	11	1937	1293	1060	874
931	0.9087	1.064	10.15	9	353	760	766	440
844	0.9336	1.036	10.15	13	1200	2200	2749	1185
755	0.9474	1.021	10.15	8	524	378	304	210
771								
933								
1000	—	—	—	—	52	21	7	< 1
860	—	—	—	—	10	5	< 1	< 1

Esame del cloroplatinato di rubidio.

Avendo il catione rubidio un raggio intermedio fra quelli del potassio e del cesio, è naturalmente prevedibile che il suo cloroplatinato possenga la medesima struttura reticolare di quelli di potassio e di cesio, e sia capace di fornire con essi soluzioni solide.

TABELLA II.
Rb₂PtCl₆ — Fe/ant :

Sen $\frac{\theta}{2}$	I	d	hkl	a
0.2840	d	3.405	202	9.62
0.3338	d	2.898	131	9.62
0.3475	dd	2.780	222	9.63
0.3638	d	2.408	400 β	9.62
0.4014	mf	2.410	400	9.64
0.4436	dd	2.170	402	9.70
0.4695	dd	1.865	151 333 β	9.70
0.4873	f	1.985	422	9.72
0.5150	mf	1.878	151 333	9.74
0.5616	ff	1.722	440	9.74
0.5878	mf	1.647	531	9.74
0.6293	mf	1.536	602	9.74
0.6494	d	1.488	353	9.75
0.6734	d	1.294	642 β	9.70
0.6883	mf	1.404	444	9.74
0.7081	m	1.366	171 551	9.75
0.7412	ff	1.305	642	9.76
0.7623	mf	1.268	731 553	9.76
0.7898	md	1.225	800	9.78
0.8056	dd	1.087	804 β	9.74
0.8158	d	1.185	802 644	9.78
0.8386	mf	1.153	660	9.78
0.8542	m	1.132	555 751	9.79
0.8816	ff	1.097	804	9.81
0.8975	md	1.077	911 753	9.81
0.9228	md	1.047	664	9.83
0.9387	mf	1.030	931	9.83

Data però la differenza notevole fra i raggi dei cationi rubidio e cesio (0.29 Å), la presenza di piccole percentuali di rubidio in soluzioni solide del cloroplatinato di cesio dovrebbe essere facilmente riconoscibile dalla deformazione delle costanti reticolari del composto puro.

Tale notevole differenza tra i cationi rubidio e cesio, che corrisponde ad oltre il 20 % del raggio del catione minore, non ci permette di affermare a priori che i due cloroplatinati siano tra loro solubili in tutti i rapporti, perchè sappiamo che la completa miscibilità appare alla temperatura ordinaria per altre serie di composti soltanto per differenze percentuali tra i raggi ionici molto inferiori (ad es., per la serie isomorfa tra ossidi di metalli bivalenti, per differenze inferiori al 13 %).

D'altro lato non sappiamo se la legge di Vegard sulla proporzionalità tra costante reticolare e composizione, che ha avuto numerose importanti conferme nei casi di solubilità perfetta in tutti i rapporti, sia ancora valida per i casi di solubilità limitata.

Abbiamo perciò ritenuto utile per gli scopi analitici che ci eravamo prefissi, esaminare la struttura del cloroplatinato di rubidio per determinarne la costante reticolare, e studiare le soluzioni solide tra i due cloroplatinati.

Nella tabella 2 sono raccolti i risultati del calcolo di un fotogramma di cloroplatinato di rubidio ottenuto con anticatodo di ferro con lo stesso dispositivo usato nell'esame del sale di cesio. Tutte le linee del fotogramma si ordinano per lo stesso tipo di struttura trovato per i sali di cesio e di potassio, e per un lato della cella elementare di 9.83 ± 0.01 Å.

L'intensità delle linee è molto simile e intermedia a quella che si ha per i sali di cesio e di potassio e conferma l'isomorfismo tra i tre composti. Abbiamo perciò ritenuto superfluo il calcolo del fattore di struttura per la determinazione della posizione degli atomi nella cella elementare.

In una prossima 2^a nota si riferirà sulle soluzioni solide ottenute per precipitazione nel sistema $Rb_2PtCl_6 - Cs_2PtCl_6$ che denota una completa miscibilità allo stato solido, e su quello $Cs_2PtCl_6 - Cs_2TeCl_6$ che fornisce pure soluzioni solide e conferma l'isomorfismo tra tellurio e platino tetraivalenti.

Riassunto.

1. Sono stati esaminati coi raggi X col metodo delle polveri i cloroplatinati di cesio e di rubidio. Entrambi i composti risultano cubici e posseggono celle elementari contenenti 4 molecole.

2. Il cloroplatinato di cesio ha una cella di 10.15 ± 0.01 Å di lato, di 1045.7×10^{-24} cc. di volume. Possiede una densità $d = 4.25$.

3. Il cloroplatinato di rubidio possiede una cella di 9.83 ± 0.01 Å di lato e di volume 949.85×10^{-24} cc.; ha una densità $d = 4.04$.

4. I cloroplatinati di cesio e di rubidio appartengono entrambi al gruppo spaziale Oh_3 , e posseggono lo stesso tipo di struttura del cloroplatinato di potassio. Dal calcolo del fattore di struttura il parametro u che definisce la posizione degli ioni cloro risulta per il cloroplatinato di cesio eguale a 0.23.— 0.24 circa.