

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XVI, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 5-6. - Roma, settembre 1932-X

Soluzioni solide per precipitazione ed isomorfismo tra complessi del platino e del tellurio tetravalente. - II. Esame del clorotellurito di cesio e dei sistemi $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6\text{-Cs}_2\text{TeCl}_6$, $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6\text{-Cs}_2\text{PtCl}_6$.

NOTA

DI

G. NATTA e R. PIRANI

—◆—
ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1932-X

Chimica. — *Soluzioni solide per precipitazione ed isomorfismo tra complessi del platino e del tellurio tetravalente. — II. Esame del clorotellurito di cesio e dei sistemi Cs PtCl_6 – Cs TeCl_6 , $\text{Rb}_2 \text{PtCl}_6$ – $\text{Cs}_2 \text{PtCl}_6$* ⁽¹⁾. Nota ⁽²⁾ di G. NATTA e R. PIRANI, presentata dal Socio G. BRUNI.

In una prima Nota ⁽³⁾ si era discussa la struttura dei cloroplatinati di cesio e di rubidio. In questa seconda Nota viene esaminata la struttura del clorotellurito di cesio, $\text{Cs}_2 \text{TeCl}_6$, e dimostrato che sussiste uno stretto isomorfismo tra questo ed i precedenti composti in base all'esame röntgenografico delle loro soluzioni solide ottenute per precipitazione.

Il metodo della precipitazione nella preparazione di soluzioni solide era stato già prima di ora applicato da uno di noi ai sistemi tra idrossidi ed ossidi di metalli bivalenti ⁽⁴⁾ e da Barth e Lunde ad alcuni sistemi tra alogenuri di argento ⁽⁵⁾. In tutti i casi studiati ha dato ottimi risultati e si può perciò ritenere, salvo alcune limitazioni che vedremo in seguito, come un metodo di applicazione generale.

Esame del clorotellurito di cesio. — Il clorotellurito di cesio si ottiene facilmente per precipitazione di soluzioni di biossido di tellurio in acido cloridrico concentrato con soluzioni di cloruro di cesio, sotto forma di piccoli

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1932.

(3) G. NATTA e R. PIRANI, «Rend. Accad. Lincei», 15, 6^a, 92 (1932).

(4) G. NATTA e L. PASSERINI, «Gazz. Chim. Ital.», 58, 597 (1928); 59, 129 (1929).

(5) T. BARTH e G. LUNDE, «Norske geol. Tidsskrift», 8 (1928); «Zeitschr. f. physik. Chem.», 122, 295 (1926).

ottaedri gialli. Fu descritto già da Wheeler (1), da Gutbier e Flury (2) come monometrico.

I fotogrammi ottenuti col metodo delle polveri con anticatodo di ferro (vedi tabella I), analogamente a quelli del cloroplatinato di cesio, si ordinano nel sistema cubico. Il lato della cella risulta $a = 10.45 + 0.01 \text{ \AA}$, il volume $1141.2 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità, ammettendo che la cella contenga 4 molecole $\text{Cs}_2 \text{TeCl}_6$, risulta 3.51.

I fotogrammi del clorotellurito di cesio, a parte lo spostamento delle linee dovuto alla diversa costante reticolare, appaiono molto simili a quelli del cloroplatinato, non presentano faccie ad indici misti. Ad essi si devono perciò estendere le osservazioni fatte nella Nota precedente riguardo alla struttura reticolare dei cloroplatinati.

Si osserva infatti un accordo soddisfacente tra intensità sperimentali e quelle calcolate per la struttura ($\text{O}_h 5$) per valori di u vicini a 0.25, e quindi leggermente più alti di quello trovato per il cloroplatinato di cesio. I valori delle intensità calcolate per diversi valori di u compresi tra 0.20 e 0.25 sono raccolti nelle ultime colonne della tabella I dove possono confrontarsi con le intensità osservate (colonna 5^a).

Per $u = 0.25$ le distanze Cl-Cs e Cl-Te risultano rispettivamente: 3.71 e 2.62 \AA . Quella cloro-cloro risulta la stessa, sia che si tratti di atomi vicini appartenenti alla stessa molecola od a molecole diverse, e risulta eguale a 3.72 \AA . Si calcolerebbe così per l'ione cloro un raggio di 1.86 \AA , e per quello telluroso un raggio di 0.76 \AA , valori che concordano con quelli già noti (3).

Tra i composti sinora esaminati del tipo $\text{A}_2 \text{BX}_6$, dove il radicale (BX_6) è un ione negativo bivalente, il clorotellurito di cesio è quello che possiede le maggiori costanti reticolari; ad esso, come pure ai complessi cloropiombici e cloropalladici, corrispondono valori del parametro u uguali o vicinissimi a 0.25, mentre per i complessi aventi atomi coordinanti di diametro minore, quali il silicio, il germanio, lo stagno ed il platino, si osservano valori compresi tra 0.20 e 0.24, tanto minori quanto minore è il raggio dell'atomo coordinante.

Sistema $\text{Rb}_2 \text{PtCl}_6 - \text{Cs}_2 \text{PtCl}_6$. — Tra i cloroplatinati di cesio e di rubidio si osserva una differenza delle costanti reticolari di 0.32 \AA , che, malgrado la notevole differenza tra i raggi dei due cationi (21 % del raggio del catione minore), non rappresenta, data la complessità della molecola, che poco più del 3 % del lato della cella e potrebbe giustificare una larga miscibilità tra i due sali.

(1) H. C. WHEELER, « Am. Journ. Science », 3, 45, 267.

(2) A. GUTBIER e F. FLURY, « Journ. f. prakt. Chem. », 2, 83, 145 (1910).

(3) V. M. GOLDSCHMIDT, « Geoch. Verteilungsges. der Elemente, Norske Vidensk. Ak. », VII, Oslo (1926); PAULING, « Journ. Amer. Chem. Soc. », 49 (1) 765 (1927); W. G. WYCKOFF, *The structure of crystals*. 2^a Ed., p. 192. New-York (1931).

Cs₂ Te Cl₆-Fe ant.

TABELLA I.

h k l	sen θ/2	d	a	I oss	$\frac{nS^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$			
					u=0.20	u=0.22	u=0.23	u=0.25
1 1 1	0.1736	5.570	9.67	dd	487	291	279	170
2 0 0	—	—	—	—	14	22	24	27
2 2 0	0.2672	3.015	10.20	dd	1210	1060	978	976
1 3 1	0.3145	3.071	10.20	dd	197	206	224	266
2 2 2	—	—	—	—	807	954	999	642
4 0 0	0.3420	2.565	10.25	dd	—	—	—	—
4 0 0	0.3746	2.581	10.30	mf	1363	1530	1620	1700
3 1 3	0.4067	2.378	10.35	dd	814	232	230	203
4 0 2	—	—	—	—	3	84	55	49
4 2 2	0.4591	2.106	10.35	d	935	1038	1090	1126
1 5 1	0.4848	1.995	10.35	d	834	608	453	170
3 3 3					38	2	2	57
4 4 0	0.5287	1.828	10.35	f	1555	2025	2210	2240
5 3 1	0.5495	1.760	10.38	dd	560	542	471	299
6 0 0	—	—	—	—	8	< 1	3	9
4 4 2					285	108	65	37
6 0 2	0.5901	1.638	10.38	m	1836	1244	1080	873
3 5 3	—	—	—	—	38	88	106	135
6 2 2	0.6156	1.571	10.42	md	667	1173	1403	1627
4 4 4	0.6428	1.504	10.42	m	674	1015	1200	1288
1 7 1	0.6648	1.455	10.40	dd	94	39	48	124
5 5 1					920	620	484	124
6 4 0	—	—	—	—	< 1	9	19	31
6 4 2	0.6947	1.392	10.42	f	2276	1825	1640	1476
7 3 1	0.7153	1.351	10.39	m	< 1	41	15	230
5 5 3					416	330	297	115
8 0 0	0.7431	1.301	10.42	m	476	635	732	835
7 3 3	—	—	—	—	79	30	9	198
8 0 2	0.7716	1.254	10.38	dd	320	142	73	27
6 4 4					66	24	25	27

Segue: TABELLA I.

h k l	sen $\theta/2$	d	u	I oss.	$\frac{nS^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$			
					u=0.20	u=0.22	u=0.23	u=0.25
6 6 0 } 8 2 2 }	0.7916	1.222	10.38	mf	{ 1280	590	441	325
					{ 85	377	507	650
5 5 5 } 7 5 1 }	—	—	—	—	{ 483	287	183	34
					{ 383	226	135	204
6 6 2	0.8090	1.195	10.42	m	160	680	955	1240
8 0 4	0.8307	1.163	10.42	ff	1300	1951	2535	2984
9 1 1 } 7 5 3 }	0.8434	1.146	10.44	d	{ 278	397	337	97
					{ 55	46	68	194
$\bar{10}$ 0 2 } 8 4 2 }	0.8557	1.023	10.44	dd	—	—	—	—
					—	—	—	968
6 6 4	0.8718	1.110	10.42	mf	1465	918	746	588
9 3 1	0.8829	1.095	10.44	dd	135	410	412	187
8 4 4	0.9087	1.064	10.44	ff	870	1740	2220	2725
7 5 5 } 7 7 1 } 9 3 3 }	0.9261	1.044	10.40	dd	{ 315	207	152	89
					{ < 1	8	12	89
					{ < 1	78	111	89
$\bar{10}$ 0 0 } 8 6 0 }	—	—	—	—	{ 22	5	< 1	5
					{ 68	53	36	22
$\bar{10}$ 0 2 } 8 6 2 }	0.9446	1.023	10.44	f	{ 1493	1082	798	544
					{ 884	902	983	1083
9 5 1 } 7 7 3 }	0.9563	1.011	10.45	f	{ 838	1052	832	171
					{ 59	62	25	85

Data la decomponibilità dei sali ad alta temperatura e l'impossibilità quindi di ottenere la formazione di soluzioni solide per solidificazione dei sali fusi, ne abbiamo tentato la preparazione per precipitazione, trattando con un eccesso di soluzioni di $PtCl_4$ soluzioni a concentrazione nota dei cloruri di Rb e Cs. Per ottenere soluzioni solide di composizione omogenea risulta necessario precipitarle da soluzioni assai concentrate di cloruri, altrimenti si ottengono fotogrammi con linee molto allargate che mettono in evidenza la loro non omogeneità. È utile per lo stesso scopo mantenere

dopo la precipitazione i precipitati per un certo tempo a caldo in seno alle acque madri.

È stata controllata per alcune soluzioni solide la composizione analiticamente, calcinando i cloroplatinati in corrente di idrogeno, sciogliendo i cloruri alcalini, pesandoli e trasformandoli in cloruro d'argento; come controllo di questa analisi indiretta (che partendo da 0,5 gr. da una approssimazione di circa 1%) si è tenuto conto anche del peso dei cloroplatinati di partenza e del platino residuo.

TABELLA II.

Composizione delle soluzioni solide	<i>a</i> sperimentale	<i>a</i> teorico	V in 10 ⁻²⁴ cc.
Rb ₂ PtCl ₆	9.83	—	949.9
25 Cs ₂ PtCl ₆ -75% Rb ₂ PtCl ₆	9.91	9.91	973.2
56 % Cs ₂ PtCl ₆ -44 % Rb ₂ PtCl ₆	10.02	10.01	1006.0
75 % Cs ₂ PtCl ₆ -25 % Rb ₂ PtCl ₆	10.07	10.07	1021.1
Cs ₂ PtCl ₆	10.15	10.15	1045.7
50 % Cs ₂ PtCl ₆ -50 % Cs ₂ TeCl ₆	10.29	10.30	1088.0
25 Cs ₂ PtCl ₆ - 50 % Cs ₂ TeCl ₆	10.375	10.375	1116.8
Cs ₂ TeCl ₆	10.45	—	1141.2

Dai fotogrammi delle soluzioni solide, che, a parte le differenze dovute alla variazione di costante reticolare, sono identici a quelli dei due componenti, si sono trovati per le dimensioni delle celle (vedi tabella II) valori intermedi fra quelli di due sali puri, fra i quali si deve quindi ammettere una miscibilità completa allo stato solido. La variazione del lato della cella risulta proporzionale alla concentrazione d'accordo con la legge di Vegard.

Sistema Cs₂ PtCl₆-Cs₂ TeCl₆. — La differenza tra il lato della cella elementare del cloroplatinato e quello del clorotellurito di cesio è 0,30 Å. Si dovrebbe perciò prevedere come nel caso precedente una miscibilità completa. In pratica è risultato più difficile in questo caso ottenere soluzioni solide omogenee per precipitazione, forse a causa della diversa solubilità dei due sali. Infatti le soluzioni solide precipitate sono leggermente più ricche in platino e meno in tellurio rispetto alle soluzioni di cloruro di partenza e la differenza risulta tanto maggiore quanto minore è la concentrazione in tellurio nella soluzione precipitante. Inoltre è necessaria una lunga digestione a caldo del precipitato nelle acque madri per ottenere una

sufficiente omogenizzazione nelle soluzioni solide da permettere l'impiego dell'analisi röntgenografica.

Nelle soluzioni solide più ricche in tellurito, che si sono potute meglio studiare, si è osservato per la costante reticolare un sufficiente accordo con la legge di Vegard, come si osserva nella stessa tabella II. Per quella parte del sistema che è al di sotto del 50 % di tellurito non si sono potuti avere fotogrammi chiari e le soluzioni solide precipitate apparivano sempre molto più povere in tellurio delle acque madri. Non si hanno però elementi sufficienti per affermare che esista una lacuna di solubilità.