

CURZIO CIPRIANI

RICERCHE STRUTTURISTICHE SUL FLUOSILICATO E SUL FLUOGERMANATO DI SODIO

Da qualche tempo sto studiando la struttura del fluosilicato e del fluogermanato di sodio e, benchè i risultati ottenuti finora non siano completamente soddisfacenti, ritengo opportuno pubblicare i dati fino ad oggi acquisiti.

Come risulta dal Mellor (16), il fluosilicato sodico, insieme al corrispondente sale potassico, fu preparato per la prima volta dallo Scheele già nel 1771 per cristallizzazione di una soluzione ottenuta aggiungendo ad acido fluosilicico una soluzione di cloruro sodico.

Successivamente il Berzelius poté ottenere, per lenta evaporazione di una soluzione acquosa satura di fluosilicato sodico, dei cristallini ben formati costituiti da piramidi esagonali o da romboedri.

Nella « Chemische Krystallographie » del Groth (10) sono riportate le misure goniometriche del Marignac il quale riconobbe nei cristallini i prismi esagonali $m(10\bar{1}0)$ ed $a(11\bar{2}0)$ combinati spesso con la base $c(0001)$ e talvolta con facce $o(10\bar{1}1)$ che successivamente lo Stolba riconobbe essere romboedri. Per mezzo di ricerche ottiche il Bertrand concluse che i prismi esagonali del fluosilicato sono costituiti da sei settori biassici analogamente ai geminati pseudoesagonali della witerite. Perciò il Groth classifica il fluosilicato sodico rombico pseudoesagonale riportando il rapporto assiale $a:c = 1:0.5635$ del Marignac.

Il Barker Index of Crystals (19) riporta le misure del Marignac classificando però il sale nella classe diesagonale bipyramidale D_{6h} .

Per il fluogermanato le notizie sono ancora più scarse. Secondo il Mellor il sale fu preparato per la prima volta dal Winkler nel 1886 aggiungendo una soluzione di cloruro sodico ad una soluzione in acido fluoridrico di biossido di germanio e successivamente dal Müller in cristallini distinti di alto grado di purezza.

Nè il Groth nè il Barker Index riportano alcuna misura o descrizione cristallografica.

Per quanto riguarda la parte strutturistica il solo fluosilicato è riportato nell'indice dell'A. S. T. M. (1) con i seguenti tre valori per le distanze reticolari d più intense: 2.27, 1.79, 4.42.

In questi ultimi anni molto lavoro è stato fatto per la determinazione delle strutture di composti di formula generale M_2XF_6 dove M è un metallo alcalino ed X un elemento del IV gruppo del sistema periodico.

Dopo la determinazione della struttura del fluosilicato di ammonio cubico $(NH_4)_2SiF_6$ ad opera del Bozorth (5) nel 1922, seguì nel 1927 la struttura del fluogermanato di cesio Cs_2GeF_6 di Wyckoff e Müller (23) e del fluosilicato di ammonio esagonale $(NH_4)_2SiF_6$ di Gossner e Kraus (9) nel 1934. Nel 1935 il Ketelaar (15) determinò la struttura di numerosi sali come il fluosilicato di potassio K_2SiF_6 , di rubidio Rb_2SiF_6 , di cesio Cs_2SiF_6 e di tallio Tl_2SiF_6 . Hoard e Vincent (12) nel 1939 studiarono le strutture del fluogermanato di potassio K_2GeF_6 e di ammonio $(NH_4)_2GeF_6$ e nel 1942 del fluogermanato di rubidio Rb_2GeF_6 (21). Nel 1952 il Siegel (20) determinò la struttura del fluotitanato di potassio K_2TiF_6 , mentre Bode e Brockmann (3) scoprirono il dimorfismo del fluogermanato di potassio e di ammonio e fornirono la struttura per la fase esagonale di questi composti. Infine nel 1953 Cox e Sharpe (7) in una revisione generale della cristallografia di questa serie di composti riportarono la determinazione della struttura della fase esagonale del fluotitanato di potassio e di rubidio, della fase trigonale del fluotitanato di potassio, di rubidio, di cesio e di ammonio e della fase cubica del fluotitanato di potassio, di rubidio e di cesio.

Riassumendo si hanno per i fluosilicati, i fluogermanati ed i fluotitanati già studiati tre tipi di strutture corrispondenti, ad esempio, a quelle presentate dal fluotitanato di potassio nelle sue tre modificazioni polimorfe: una cubica con quattro molecole per cella elementare, una esagonale con due molecole ed infine una trigonale con una sola molecola.

Come risulta da quanto sopra esposto non erano ancora stati presi in esame i composti di sodio. Del fluosilicato e del fluogermanato avevo già determinato le dimensioni della cella elementare e il numero di molecole per cella (6).

Essendo presenti nella cella elementare di questi fluosali sodici

tre molecole ed essendo le dimensioni della cella stessa naturalmente molto diverse da quelle dei tre tipi sopra ricordati, era evidente che la struttura di questi fluosali non era di alcun tipo conosciuto.

Preparazione dei sali e analisi.

Come già descritto (6), ho preparato i due sali in una maniera leggermente diversa da quella usata dallo Scheele e dal Winkler. Ho usato infatti SiO_2 finemente pestata, NaF ed HF al 40 % puri per analisi ed una soluzione di GeO_2 di concentrazione 0.1 % in Ge ottenuta attaccando a caldo con acqua ossigenata a 24 volumi del germanio metallico polverizzato.

Per il fluosilicato ponevo in una capsula di platino silice e fluoruro sodico in quantità calcolata ed aggiungevo ad essi un eccesso di acido fluoridrico. Tiravo poi a secco su bagno maria riprendendo con acido fluoridrico per due volte ed infine con acqua distillata.

Per il fluogermanato portavo inizialmente a secco in capsula di platino la quantità calcolata della soluzione di biossido di germanio, aggiungevo il corrispondente fluoruro sodico e poi acido fluoridrico in eccesso come per il fluosilicato. Per ottenere una completa reazione fra i prodotti aggiungevo, per il fluosilicato un lieve eccesso di silice facilmente eliminabile per evaporazione e per il fluogermanato un leggero eccesso del fluoruro sodico molto più solubile del fluogermanato.

I sali in tal modo preparati venivano poi purificati per cristallizzazione frazionata.

In stufa a 110° i due composti non subiscono alcuna perdita di peso dimostrando che essi cristallizzano anidri. Per avere una conferma della presumibile formula chimica, nel fluogermanato sodico ho proceduto alla determinazione del contenuto in germanio ed in fluoro.

La determinazione del germanio è stata eseguita sciogliendo il sale in acido solforico 6 N. Dalla soluzione con H_2S precipitava il solfuro di germanio GeS_2 che veniva filtrato su setto poroso, disciolto in ammoniacca diluita, evaporato, calcinato e pesato come biossido GeO_2 .

Il fluoro è stato determinato volumetricamente secondo Belcher e Clark (2) titolando per ritorno con una soluzione di complessone

III un eccesso di una soluzione di cloruro di calcio a titolo noto, usando come indicatore nero eriocromo T.

I risultati sono i seguenti:

	<i>trovato</i>	<i>calcolato</i>
Ge	31.2 %	31.2 %
F	48.1	49.0

Il buon accordo dei valori analitici ci consente di attribuire ad entrambi i sali, data la grande analogia fra loro che si concreta nella possibilità di formare una serie completa di cristalli misti, la formula aspettata Na_2SiF_6 e Na_2GeF_6 .

Forme cristallografiche e proprietà ottiche.

Al microscopio binoculare i cristalli, incolori e ben trasparenti, presentavano le seguenti caratteristiche:

Na_2SiF_6 — habitus prismatico: presente la combinazione di un prisma esagonale col pinacoide. Talvolta si osserva la combinazione del pinacoide col prisma esagonale di I e con quello di II ordine. Solo raramente si osserva combinata col prisma una bipiramide esagonale.

Na_2GeF_6 — habitus pinacoidale, bipiramidale ed anche prismatico; presenti le combinazioni di un prisma esagonale col pinacoide o di un prisma con una bipiramide esagonale.

Entrambi i sali sono birifrangenti uniassici otticamente negativi. Gli indici di rifrazione sono stati determinati per la luce gialla del sodio col metodo dell'immersione usando soluzioni acquose di fluoborato di litio variamente diluite (6).

I valori trovati sono stati i seguenti:

	ω	ϵ
Na_2SiF_6	1.312 ± 0.001	1.309 ± 0.001
Na_2GeF_6	1.327	1.324

Dimensioni della cella elementare e gruppo spaziale.

Come risulta da un mio precedente lavoro (6) con una serie di fotogrammi a cristallo rotante avevo già potuto dare per i sali in esame le dimensioni della cella elementare.

Data la evidente simmetria esagonale presentata dai due composti, erano state effettuate per ciascun sale tre riprese assumendo come asse di rotazione: I) l'asse senario di simmetria (asse cri-

stallografico verticale), II) nel piano a questo normale un asse passante per uno spigolo del prisma esagonale, III) un asse normale ad una faccia del prisma stesso.

Dai vari fotogrammi era stato così possibile calcolare i periodi dei filari lungo i rispettivi assi di rotazione e cioè dal primo il periodo c_0 e dagli altri due, secondo l'orientamento, o il vero periodo a_0 oppure il suo multiplo $a_0\sqrt{3}$.

Le costanti reticolari sono le seguenti:

	a_0	c_0	c/a	V
Na_2SiF_6	$8.87 \pm 0.02 \text{ \AA.}$	$5.07 \pm 0.02 \text{ \AA.}$	0.5716	$345 \pm 3 \text{ \AA.}^3$
Na_2GeF_6	8.99	5.12	0.5695	358

Con queste dimensioni della cella elementare ed i valori della densità trovati sperimentalmente si può calcolare il numero di molecole contenute nella cella elementare.

	V	D sp	P.M.	Z sp	Z	D
Na_2SiF_6	345	2.75	188.-	3.05	3	2.71
Na_2GeF_6	358	ca.3	232.6	2.78	3	3.23

I vari autori che avevano studiato cristallograficamente il fluosilicato sodico, dal Marignac alla Stolba, dal Bertrand al Césaro, non avevano potuto, sulle basi delle loro misure goniometriche, attribuire con sicurezza il composto ad una classe cristallina. Il Barker Index of Crystals, come già accennato, riporta il sale come appartenente alla classe diesagonale bipyramidale D_{6h} .

Una tale indicazione poteva non essere giusta in quanto sullo stesso trattato era segnata l'appartenenza a questa classe di tutti i fluosilicati e fluogermanati di sodio, di ammonio e di potassio. Ora per i fluogermanati di ammonio e di potassio Hoard e Vincent avevano dimostrato che questi sali appartenevano invece alla classe ditrigonale scalenoedrica D_{3d} e pertanto anche per i sali sodici la classe cristallografica restava incerta.

Morfologicamente ben poco si poteva decidere in merito perchè, come già accennato, si aveva normalmente la combinazione di un prisma esagonale, oppure dei due prismi di I e II ordine, col pinacoide o con una bipyramide esagonale.

Su cristalli di fluosilicato sodico ho proceduto pertanto ad una serie di prove che limitassero al massimo la scelta della classe cristallina e quindi del gruppo spaziale.

Una prima prova di piezoelettricità, risultata negativa, aveva se non escluso, per lo meno ridotta al minimo la possibilità di appartenenza ad una classe non centro-simmetrica.

Mediante una serie di fotogrammi a cristallo oscillante e di Laue si arrivò a stabilire che la simmetria di Laue per i composti studiati poteva essere la D_{6h} o la D_{3d} .

Pertanto considerando decisiva la prova negativa della piezoelettricità, le classi cristallografiche possibili erano la diesagonale bipiramidale D_{6h} e la ditrigonale scalenoedrica D_{3d} .

L'esame di tutte le riflessioni presenti sia nei fotogrammi a cristallo rotante che di Weissenberg ha mostrato che non esistono estinzioni sistematiche. Pertanto i soli gruppi spaziali possibili sarebbero stati D'_{6h} , D'_{3d} e D^s_{3d} .

La scelta definitiva fra questi tre gruppi spaziali e quindi della classe cristallina è stata fatta basandosi sulla possibilità o meno di disporre strutturicamente gli atomi nell'interno della cella, in maniera da rispettare il risultato delle proiezioni di Patterson ed i principi strutturali di Pauling.

Anticipando il risultato della determinazione della struttura per i presenti composti si può dire che la struttura stessa è basata, al pari degli altri fluosali conosciuti, ma con un tipo di struttura diverso, su ottaedri più o meno distorti di ioni fluoro contenenti al centro lo ione pesante (silicio o germanio).

Elementi costitutivi di una tale struttura sono pertanto degli ottaedri silicio(germanio)-fluoro i cui centri sono sistemati in posizioni caratterizzate, nei gruppi spaziali considerati, dalla presenza di assi senari ed esagiroidi per il gruppo D'_{6h} e di assi esagiroidi e ternari per i gruppi D'_{3d} e D^s_{3d} .

Non possedendo nessun asse dell'ottaedro simmetria senaria, resta in tal modo escluso il gruppo spaziale D'_{6h} e pertanto la classe cristallografica non potrà essere che la ditrigonale scalenoedrica.

Entro questa classe la scelta fra i due possibili gruppi spaziali è stata fatta mediante l'esame delle posizioni equivalenti. Infatti dall'esame delle proiezioni di Patterson si può vedere come le posizioni spettanti al fluoro siano tutte del tipo $x, \bar{x}, z$. Posizioni equivalenti di questo tipo mancano nel gruppo D'_{3d} che riporta posizioni del tipo $x, \bar{x}, 0$ oppure $x, \bar{x}, 1/2$ cioè in altre parole non si può formare un ottaedro su tali posizioni.

Pertanto l'unico gruppo spaziale possibile sarebbe il terzo della classe ditrigonale scalenoedrica $D_{3d}^3 = P \bar{3} m 1$.

Determinazione della struttura.

Come già accennato non essendo ancora nota la struttura di questi fluosali, ne intrapresi la determinazione mediante una proiezione di Patterson degli ioni contenuti nella cella elementare.

Di entrambi i sali ho eseguito tre fotogrammi di Weissenberg equinclinati dello strato zero, primo e secondo con asse di rotazione l'asse cristallografico verticale $[0001]$.

La radiazione adoperata è stata la $K\alpha$ del rame filtrata per gli strati I e II, mentre per gli strati equatoriali non si è filtrata la radiazione del rame e pertanto accanto alla $K\alpha$ si è avuta la $K\beta$.

Poichè già dai fotogrammi a cristallo rotante erano noti gli indici delle riflessioni presenti ed i relativi angoli θ , alle macchie sui fotogrammi di Weissenberg sono stati assegnati molto facilmente gli indici relativi.

La misura delle densità è stata effettuata determinando l'annerimento delle singole macchie al fotometro Zeiss per righe spettrali opportunamente adattato.

Le densità così ottenute per le varie macchie sono state poi trasformate in valori di intensità tramite dei diagrammi di taratura tracciati per lo strato equatoriale in base ad un rapporto costante $K\alpha/K\beta$ per le macchie non sovraesposte e per gli altri strati mediante una scala di densità ottenuta con un settore rotante impressa esponendo ai raggi X le varie pellicole.

Le intensità valutate dai diagrammi di taratura erano poi corrette con i fattori di Lorentz e di polarizzazione dando in tal modo valori proporzionali ad F^2 .

Questi ultimi valori sono stati poi trasformati in fattori assoluti (11) mediante la formula:

$$F_{\text{ass}}^2 = \frac{F^2}{K} \quad \text{dove} \quad K = \frac{\bar{F}^2}{\sum f^2}$$

coefficiente di trasformazione variabile con θ ed inversamente proporzionale a $\sum f^2$ somma dei quadrati dei fattori di diffrazione dei singoli atomi presenti nella cella. Per il momento ho trascurato qualsiasi correzione per l'influenza della temperatura.

Con i valori assoluti di F^2 per le riflessioni del tipo $hk0$ dei due sali ho effettuato la proiezione di Patterson col metodo delle strisce di Beevers e Lipson.

Per lo sviluppo di questa proiezione ho preferito, per una maggiore semplicità di calcolo, considerare una cella fittizia rombica anzichè quella vera esagonale e pertanto ho dovuto trasformare i simboli dei piani reticolati da simboli « esagonali » a simboli « rombici » attraverso la matrice di trasformazione:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

perchè si ha:

$$\begin{cases} h = 2H + K \\ k = K \\ l = L \end{cases}$$

dove hkl sono i simboli rombici ed HKL quelli esagonali.

Le Figg. 1 e 2 rappresentano le proiezioni Patterson del piano orizzontale rispettivamente del fluosilicato e del fluogermanato ottenute applicando la formula:

$$P(U, V) = \frac{8}{V} \sum_h \sum_k F^2_{(hk0)} \cos 2\pi h U \cos 2\pi k V$$

Dalle figure rappresentanti la proiezione Patterson di un ottavo della cella rombica fittizia e quindi di un quarto della vera cella esagonale, si possono facilmente identificare nei massimi le distanze spettanti agli atomi di silicio e rispettivamente di germanio, di fluoro e di sodio.

Trattandosi di due composti isomorfi un confronto fra i fattori di struttura osservati avrebbe potuto rivelare il segno dei fattori di struttura stessi.

Però l'esame delle differenze dei valori assoluti dei fattori di struttura ha dimostrato che molte riflessioni sono indipendenti dall'atomo pesante (differenze praticamente nulle) e le rimanenti danno tutte differenze positive ad eccezione di una sola riflessione (220) estinta nel fluogermanato. Quindi per quanto riguarda l'assegna-

zione del segno ai vari fattori solo ad alcuni era possibile assegnare un segno che era costantemente positivo.

In tali condizioni diventava inutile, una volta effettuata la proiezione di Patterson, passare alla proiezione di Fourier in quanto quest'ultima proiezione avrebbe sicuramente fornito gli stessi massimi della prima, anche se con valori un poco diversi.

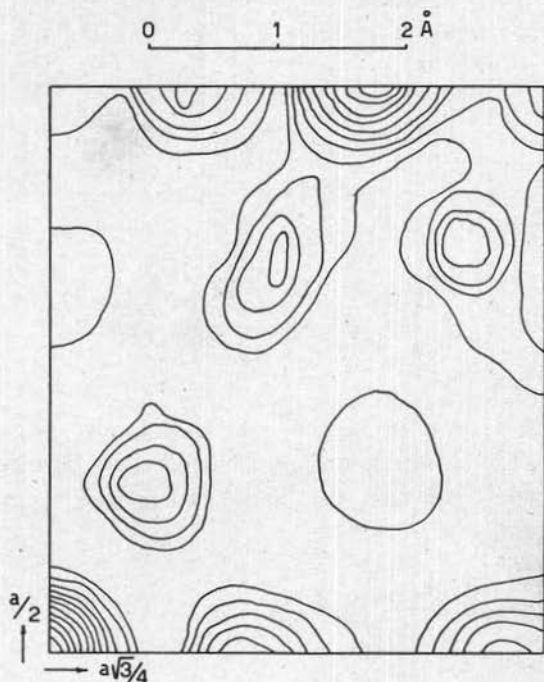


Fig. 1 — Proiezione Patterson secondo l'asse [001] del fluosilicato di sodio (*).

Da quanto sopra risultava evidente che l'atomo pesante coordinante doveva trovarsi all'origine della cella elementare; fatto già dedotto dai valori delle differenze fra i fattori di struttura osservati per i due sali.

In definitiva si potevano considerare le proiezioni di Patterson come rappresentanti l'effettiva disposizione degli atomi nella cella

(*) Le curve di livello sono disegnate a intervalli uguali su scala arbitraria: quelle del massimo all'origine sono tracciate ad intervalli doppi rispetto agli altri massimi.

e cioè, valori numerici dei massimi a parte, delle vere e proprie proiezioni di Fourier.

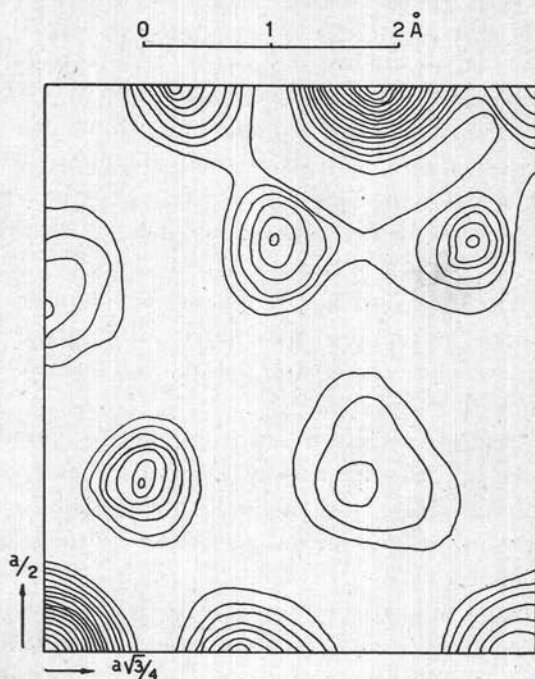


Fig. 2 — Proiezione Patterson secondo l'asse [001] del fluo germanato di sodio (*).

Nel gruppo spaziale considerato si potevano assegnare i vari atomi nelle seguenti posizioni reticolari:

$\text{Si}_1 (\text{Ge}_1)$	:	in	1 a, b	0, 0
$\text{Si}_2 (\text{Ge}_2)$	:		2 d	$1/3, 2/3$
Na	:		6 g, h	$x, 0$
F_1	:		6 i	$x_1, \overline{x_1}$
F_2	:		6 i	$x_2, \overline{x_2}$
F_3	:		6 i	$x_3, \overline{x_3}$

(*) Le curve di livello sono disegnate a intervalli uguali su scala arbitraria: quelle del massimo all'origine sono tracciate ad intervalli doppi rispetto agli altri massimi.

La terza coordinata, secondo l'asse verticale, era da determinare in seguito all'esame delle riflessioni degli strati primo e secondo: ciò avrebbe portato anche alla scelta fra le posizioni *a* e *b* per Si_1 e fra *g* e *h* per il sodio.

Il valore di *x*, parametro del sodio, risultava dalle proiezioni essere esattamente di $1/3$ e perciò si potevano considerare le due posizioni del silicio (germanio) date dalla simmetria e quella del sodio come fisse, mentre le tre posizioni del fluoro erano, rispetto ai valori forniti dalle proiezioni, suscettibili di piccole variazioni per un migliore accordo fra i valori dei fattori di struttura osservati e calcolati.

Ho proceduto pertanto per tentativi considerando per ciascuna posizione quattro valori dei parametri differenti fra loro di un centesimo attorno al valore del parametro fornito dal massimo nella proiezione di Patterson.

Fra le varie terne considerate ho scelto quindi quella che dava il migliore accordo fra fattori osservati e calcolati.

Una volta stabilita in tal modo la più probabile distribuzione nel piano orizzontale, ho considerato la terza dimensione, secondo l'asse verticale.

Innanzitutto avevo osservato come il valore del periodo lungo l'asse verticale, $c_0 = ca. 5 \text{ \AA}$., poteva essere dato da due atomi di fluoro di raggio *ca.* 1.3, almeno in prima approssimazione. Se questa supposizione fosse stata valida allora le coordinate degli atomi di fluoro secondo l'asse verticale sarebbero state $1/4$ e $3/4$.

Le coordinate degli altri atomi presenti nella cella non potevano essere che 0 e $1/2$. Fissando l'origine in Si_1 , la terza coordinata di Si_2 non poteva essere che $1/2$. Infatti gli atomi di silicio all'origine e nell'interno della cella non possono giacere su uno stesso piano orizzontale perchè si otterrebbe in tal modo un periodo di ripetizione più piccolo di quello trovato mediante i fotogrammi a cristallo rotante.

Poichè la posizione attribuita a Si_2 è del tipo $1/3, 2/3, z$ i soli valori assegnabili a *z* perchè entrambi gli atomi di silicio centrali si trovino ad una stessa altezza, sono 0 e $1/2$. Escludendo per quanto detto sopra il valore 0 (complanarità con Si_1) resta il valore $1/2$ che verrà ad essere la terza coordinata per Si_2 .

Incerta restava ancora la posizione del sodio. Fu perciò fatto un confronto fra i valori calcolati dai fattori di struttura ponendo

per il sodio $z = 0$ e $z = 1/2$. Un tale confronto indicò subito che la disposizione preferibile era quella con $z = 0$.

Si trattava ora di trovare quali erano i valori delle coordinate del fluoro, attorno a $1/4$ e $3/4$, che meglio si accordavano ai valori osservati.

Non avendo effettuato riprese di Weissenberg attorno agli assi orizzontali, non avevo a disposizione valori dei fattori di struttura delle riflessioni del tipo 001 e perciò ho dovuto prendere in considerazione i vecchi fotogrammi a cristallo rotante. Da questi risulta che 001 ha intensità media, 004 è molto forte, mentre 002 e 003 sono assenti.

Ferma restando la posizione del silicio (germanio) e del sodio, la posizione del fluoro dev'essere tale da annullare F_{002} e F_{003} , lasciare ad un valore mediocre F_{001} e rafforzare F_{004} .

Si vede che appunto questo si verifica per $z = 0.24$ per cui i valori sono i seguenti:

$$F_{001} = 39; \quad F_{002} = 1; \quad F_{003} = 4; \quad F_{004} = 144$$

Riassumendo le posizioni più probabili sono le seguenti:

$\text{Si}_1(\text{Ge}_1)$	:	in	1 a	0, 0, 0		
$\text{Si}_2(\text{Ge}_2)$	:		2 d	$1/3, 2/3, z$	$z = 1/2$	
Na	:		6 g	$x, 0, 0$	$x = 1/3$	
F_1	:		6 i	$x_1, \bar{x}_1, z_1$	$x_1 = 0.09$	$z_1 = 0.24$
F_2	:		6 i	$x_2, \bar{x}_2, z_2$	$x_2 = 0.23$	$z_2 = 0.76$
F_3	:		6 i	$x_3, \bar{x}_3, z_3$	$x_3 = 0.41$	$z_3 = 0.24$

Con tali coordinate si hanno nei composti studiati le seguenti distanze interatomiche:

Fluosilicato

$\text{Si}_1 - F_1$	1.84 A.
$\text{Si}_2 - F_2$	2.04
$\text{Si}_2 - F_3$	1.78
media	1.88 A.

Na — F_1	2.25 A.
Na — F_2	2.14
Na — F_3	2.36
media	2.25 A.

Fluogermanato

$\text{Ge}_1 - F_1$	1.87 A.
$\text{Ge}_2 - F_2$	2.08
$\text{Ge}_2 - F_3$	1.79
media	1.91 A.

Na — F_1	2.28 A.
Na — F_2	2.17
Na — F_3	2.39
media	2.28 A.

Il calcolo delle distanze interatomiche sopra riportate è stato effettuato con i normali metodi della geometria analitica riferendo le posizioni degli atomi ad una terna di assi ortogonali ottenendo per ogni atomo le nuove coordinate mediante le relazioni:

$$X = x \cos 30^\circ; \quad Y = y - x \sin 30^\circ = y - x/2; \quad Z = z$$

Le figg. 3 e 4 mostrano il confronto fra i valori dei fattori di struttura osservati e quelli calcolati attraverso la formula:

$$\begin{aligned} F(hkl) = & 4 \{ \cos \pi i (x + y) \cos \pi [(h - k)(x - y) + 2lz] + \\ & + \cos \pi h (x + y) \cos \pi [(k - i)(x - y) + 2lz] + \\ & + \cos \pi k (x + y) \cos \pi [(i - h)(x - y) + 2lz] \}. \end{aligned}$$

Per semplicità nelle figure è stato riportato, per le riflessioni di tipo $h0\bar{h}l$ e di tipo $h\bar{h}kl$, un solo valore. Come è ben noto nella classe cristallina D_{3d} (per i due tipi di riflessioni riportati) si hanno, per una determinata distanza reticolare, due forme diverse corrispondenti, nella cristallografia geometrica, ai due tipi, anteriore e posteriore, di romboedri e rispettivamente di scalenoedri. Nella misura fotometrica delle macchie presenti nei vari Weissenberg non si sono riscontrate differenze di annerimento sensibilmente diverse dai comuni errori di misura. Per questo motivo ad entrambe le forme corrispondenti ad una particolare distanza reticolare è stato dato lo stesso valore assunto come media di tutte le macchie presenti. Questo fatto può essere spiegato considerando che la struttura si avvicina molto ad una simmetria maggiore e pertanto la differenza fra le due forme anteriore e posteriore è quasi del tutto trascurabile.

Si è visto che un migliore accordo fra valori calcolati ed osservati dei fattori di struttura si è potuto ottenere dividendo i fattori di struttura osservati, già riportati in scala assoluta, per un conveniente fattore empirico di temperatura.

Questo fattore si poteva dedurre per ogni singola riflessione da una retta di equazione

$$y = -1.25x + 1.60$$

dove y rappresenta il fattore termico da considerare ed x il $\sin \theta$ caratteristico di ogni riflessione.

Nonostante il miglioramento apportato mediante un tale fat-

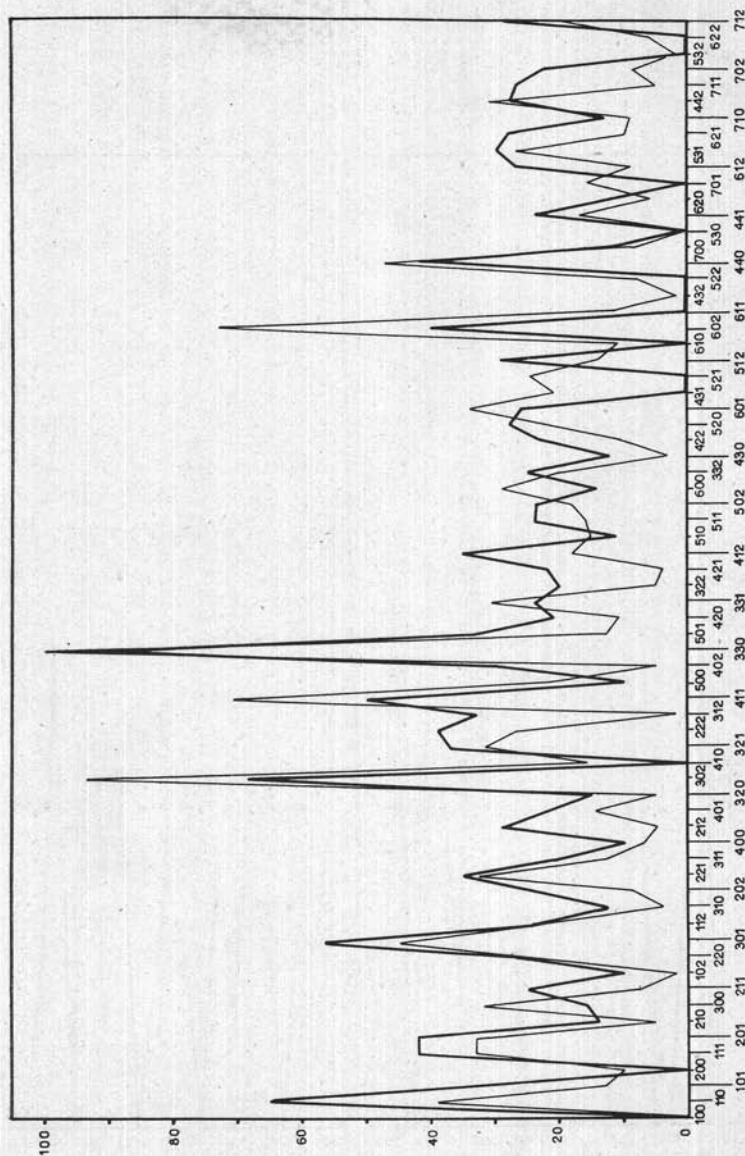


Fig. 3 — Confronto fra i valori dei fattori di struttura osservati (tratto grosso) e calcolati (tratto fine) per il silosilicato di sodio.

tore di temperatura, l'accordo fra i valori calcolati ed osservati dei fattori di struttura non è molto soddisfacente come si può dedurre dai fattori di attendibilità

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}.$$

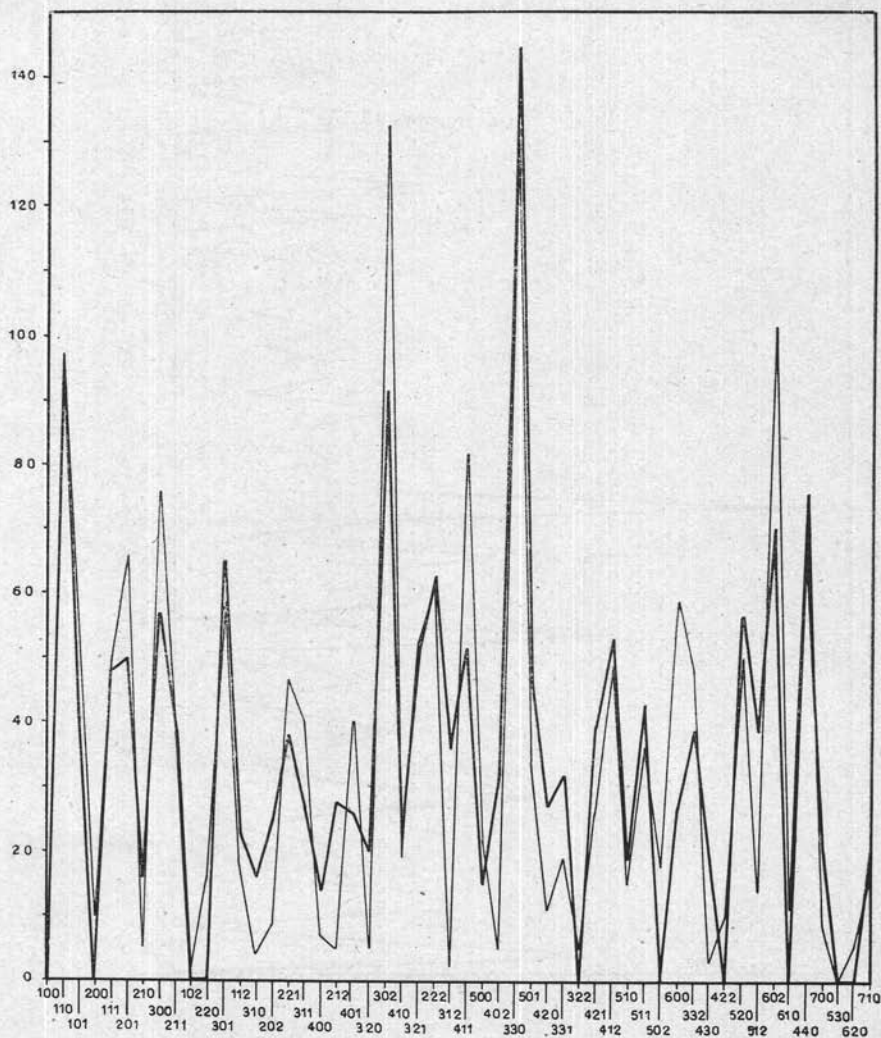


Fig. 4 — Confronto fra i valori dei fattori di struttura osservati (tratto grosso) e calcolati (tratto fine) per il fluogermanato di sodio.

Escludendo le riflessioni assenti nei fotogrammi in complesso per il fluosilicato il fattore di attendibilità è 41.1 % e per il fluogermanato 30.9 %.

Nonostante lo scarso accordo, la struttura, determinata attraverso delle proiezioni di Patterson molto evidenti, mi sembra perfettamente plausibile anche in vista della cristallografia di tutti i rimanenti fluosali conosciuti di elementi del IV gruppo del sistema periodico.

L'accordo migliora sensibilmente nel fluogermanato in quanto l'ingresso di un metallo pesante nella cella elementare caratterizza

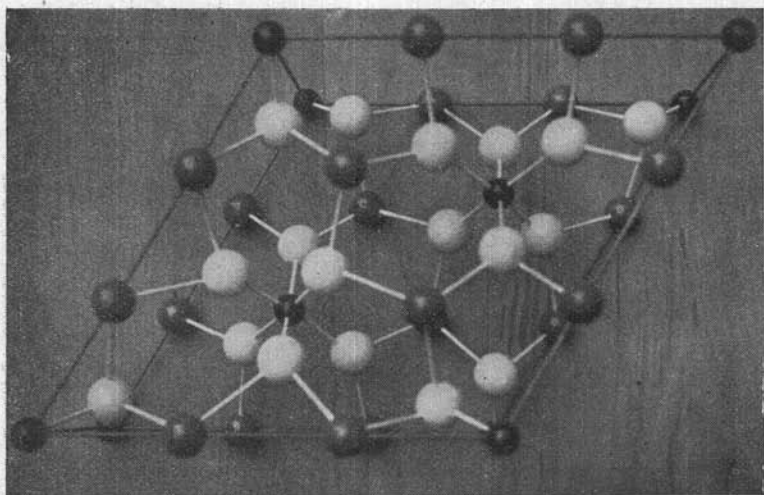


Fig. 5 — Struttura del fluosilicato (fluogermanato) di sodio vista secondo l'asse [001]. Le palline piccole nere corrispondono ad atomi di silicio (germanio), quelle grigie ad atomi di sodio e quelle bianche ad atomi di fluoro.

meglio la struttura, almeno per le riflessioni dipendenti dall'atomo pesante. Infatti, come ho già accennato parlando della possibilità della determinazione del segno di ciascuna riflessione mediante la sostituzione isomorfogena silicio-germanio, numerose sono le riflessioni la cui intensità dipende solo dalla posizione degli atomi di fluoro.

L'esatta localizzazione di tali atomi, in tre posizioni equivalenti diverse, è resa difficile dall'esiguità del fattore di diffrazione del fluoro e ciò si riflette su un accordo non buono fra fattori di struttura osservati e calcolati.

Per ciò che riguarda lo spettro di polvere del fluosilicato sodico, si possono dare i seguenti valori tratti da un diagramma di Geiger ripreso con la radiazione $K\alpha$ del rame.

Nella colonna «intensità» sono riportati i valori delle singole intensità relative ponendo uguale a 100 l'intensità della riflessione più forte, senza alcuna correzione.

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>i</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>i</i>
001	5.06	13	103	1.649	3
110	4.43	100	312	1.633	6
101	4.22	66	411	1.596	17
111	3.36	79	113	1.576	4
201	3.08	32	203	1.548	4
210	2.93	4	402	1.532	2
300	2.58	3	330	1.482	10
211	2.53	8	501	1.474	3
301	2.30	51	420	1.455	4
220	2.23	4	421	1.399	7
112	2.21	1	412		
310	2.14	3	223	1.343	1
202	2.12	2	511	1.333	3
221	2.04	5	004	1.265	2
311	1.968	4	430	1.259	2
212	1.909	7	520	1.232	5
302	1.802	38	114	1.217	3
401			323	1.210	2
320	1.767	3			
222	1.670	16			
321					

Pertanto le righe più intense sono le tre seguenti:

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>i</i>
110	4.43	100
111	3.36	79
101	4.22	66

Conclusioni.

Come si è già potuto osservare la struttura dei due composti è identica e nettamente diversa da quella dei corrispondenti sali di potassio.

La struttura (Fig. 5 e 6) è basata su tre ottaedri silicio (germanio)-fluoro. La presenza di tali raggruppamenti, oltre che dalla somiglianza con gli altri fluosali alcalini, era prevedibile dal fatto che questi gruppi persistono anche in soluzione acquosa (notevole stabilità dell'anione complesso fluosilicico e fluogermanico in ambiente neutro ed acido).

La differenza sostanziale fra il tipo rappresentato dalla presente struttura ed il tipo fluogermanato di potassio consiste nella diversa coordinazione del metallo alcalino. Potassio, ammonio, rubidio e cesio, ioni a grande raggio, ammettono, nel tipo fluogermanato potassico, una coordinazione dodici non sopportabile dallo ione sodio avente un raggio di media grandezza.

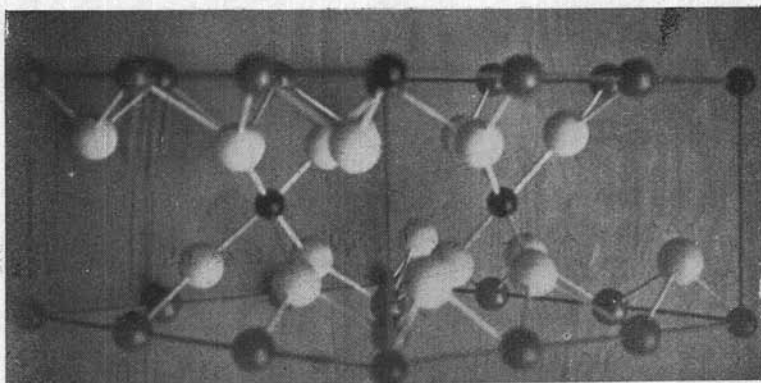


Fig. 6 — Struttura del fluosilicato (fluogermanato) di sodio vista secondo l'asse $[110]$.

Si può pertanto attribuire alla diminuzione del numero di coordinazione dello ione alcalino il cambiamento così netto di tipo di struttura che porta il numero di coordinazione dello ione alcalino da dodici a sei.

Così infatti deve accadere per i fluosali di litio, a struttura ancora non determinata, che cristallizzano idrati nel sistema monoclinico. In questo caso lo ione litio dovrà presumibilmente ridurre la sua coordinazione da ottaedrica a tetraedrica, la stabilità della struttura ottenendosi mediante l'ingresso di una molecola d'acqua.

Le distanze sodio-fluoro (2.25 Å. per il fluosilicato e 2.28 Å. per il fluogermanato, come media di tre valori non troppo diversi

fra loro) sono strettamente prossime alla somma dei raggi ottaedrici dei due ioni (2.31 Å.), ciò che conferma la chiara natura elettrostatica del legame fra questi ioni individuata dalla presenza nella soluzione acquosa dei fluosali di cationi sodio e di anioni fluocomplesso.

Per quanto riguarda l'ottaedro silicio (germanio)-fluoro le rispettive distanze sono (sempre come media) 1.88 Å. per il fluosilicato e 1.91 Å. per il fluogermanato. Tali valori sono maggiori di quanto appare nel fluosilicato di ammonio ($\text{Si} - \text{F} = 1.65 \text{ Å.}$) e nel fluogermanato di potassio ($\text{Ge} - \text{F} = 1.77 \text{ Å.}$) e ciò senza un motivo apparente.

Considerando il fluoro avente le sue normali dimensioni, da tali distanze si otterrebbe per il silicio un raggio di 0.55 Å. e per il germanio di 0.58 Å., valori entrambi ragionevoli in coordinazione ottaedrica, anche se leggermente alti.

In definitiva la cella elementare di questi composti risulta costituita da quattro strati quasi regolarmente intervallati secondo l'asse verticale. Uno strato di silicio (germanio) e sodio a $z = 0$, uno strato di fluoro a $z = \text{ca. } 1/4$, uno strato di solo silicio (germanio) a $z = 1/2$ ed infine a $z = \text{ca. } 3/4$ un altro strato di atomi di fluoro. Pertanto, al pari degli altri fluosali già studiati, le strutture presenti possono essere ascritte fra le « layer structures » benché non presentino come le più tipiche fra queste (vedi CdCl_2) due strati consecutivi composti da ioni carichi dello stesso segno.

Non posso terminare questa nota senza esprimere il mio più sentito ringraziamento al Prof. Stefano Bonatti ed al Dott. Glauco Gottardi per la cortese ospitalità concessami e per i loro preziosi consigli.

Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università
— Centro di studio per la Geochimica e la Mineralogia del
C. N. R. — Luglio 1954.

BIBLIOGRAFIA

- (1) *Alphabetical and grouped numerical Index of X-Ray diffraction data.*
A.S.T.M., Philadelphia 1950.
- (2) BELCHER R. e CLARK S. J. - *The determination of fluoride by titration with calcium chloride.* Anal. Chim. Acta **8**, 222 (1953).
- (3) BODE H. e BROCKMANN R. - *Zur Kristallstruktur der Hexafluorogermanate.*
Zeit. anorg. allgem. Chem. **269**, 173 (1952).

- (4) BOOTH A. C. - *Fourier technique in X-ray organic structure analysis*. Cambridge 1948.
- (5) BOZORTH R. M. - *The crystal structure of ammonium fluosilicate*. Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1066 (1922).
- (6) CIPRIANI C. - *Contributi alla conoscenza della geochimica del germanio*. Rend. Soc. Min. It. **X** (1954).
- (7) COX B. e SHARPE A. G. - *Complex fluorides - The structural chemistry of some complex fluorides of K, Rb, Cs, NH₄ and Tl*. Journ. Chem. Soc. 1783 (1953).
- (8) EVANS R. C. - *An introduction to crystal chemistry*. Cambridge 1946.
- (9) GOSSNER B. e KRAUS O. - *Das Kristallgitter von Ammoniumhexafluorosilikat (NH₄)₂SiF₆*. Zeit. Krist. **87**, 223 (1934).
- (10) GROTH P. - *Chemische Kristallographie I*. 483. Lipsia 1906.
- (11) HARKER D. - *Absolute intensity scale for crystal diffraction data*. Amer. Miner. **33**, 764 (1948).
- (12) HOARD J. e VINCENT W. - *The structure of complex fluorides K₂GeF₆ and (NH₄)₂GeF₆*. Journ. Amer. Chem. Soc. **61**, 2849 (1939).
- (13) *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II*. Berlino 1935.
- (14) *International Tables for X-Ray Crystallography*. Birmingham 1952.
- (15) KETELAAR J. - *Die Kristallstruktur von K, Rb, Cs, und Tl-Silicofluorid und LiMnO₄·3H₂O*. Zeit. Krist. **90**, 341 (1935).
- (16) MELLOR J. W. - *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. VI, 947. VII, 268. Londra 1947.
- (17) NOWACKI W. - *Fouriersynthese von Kristallen*. Basilea 1952.
- (18) PAULING L. - *La natura del legame chimico*. Roma 1949.
- (19) PORTER M. W. e SPILLER R. C. - *The Barker Index of Crystals I*. Cambridge 1951.
- (20) SIEGEL S. - *The crystal structure of K₂TiF₆*. Acta Cryst. **5**, 683 (1952).
- (21) VINCENT W. e HOARD J. - *The structure of complex fluorides Rb₂GeF₆*. Journ. Amer. Chem. Soc. **64**, 1233 (1942).
- (22) WYCKOFF R. W. G. - *Crystal structures II*. New York 1951.
- (23) WYCKOFF R. W. e MUELLER J. H. - *The crystal structure of cesium fluo-germanate*. Amer. Journ. Sc. **13**, 347 (1927).