

Struttura del tetrafluoruro di Silicio

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA VOL. 60. FASC. XI.

ROMA

ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154.

1930-IX.

NATTA G. — Struttura del tetrafluoruro di Silicio.

Relativamente pochi sono i composti binari del tipo AB_4 , la cui struttura reticolare sia ora sicuramente nota:

L'ioduro stannico e quello di germanio sono stati studiati il primo da Dickinson e da Mark e Weissenberg ⁽¹⁾, l'altro da Jaeger, Terpstra e Westenbrink ⁽²⁾. Presentano un reticolo cubico, contenente 8 molecole, appartenente al gruppo spaziale Th^6 .

Il metano è stato solo recentemente esaminato da Mc Lennan e Plummer ⁽³⁾, presenta pure una struttura cubica, ma con una cella elementare contenente 4 molecole. Mentre si era potuto stabilire la posizione dello iodio nel reticolo dei tetraioduri di stagno e di germanio, per il metano invece non è ancora sicuramente nota la posizione degli atomi di idrogeno, che sembrano possedere una disposizione tetraedrica.

Nessun altro composto binario del tipo AB_4 mi risulta sia stato sinora studiato coi raggi X. Appare quindi interessante lo studio dei composti di questo tipo, particolarmente di quelli che posseggono struttura non ionica. Per questi la forma e la simmetria del reticolo cristallino dipen-

⁽¹⁾ R. G. DICKINSON, *Journ. Am. Chem. Soc.*, *45*, 958 (1923); H. MARK e K. WEISSENBERG, *Zeitschr. f. Phys.*, *16*, 1 (1923).

⁽²⁾ F. M. JAEGER, P. TERPSTRA e H. G. WEISTENBRINK, *Proc. Acad. Amsterdam*, *28*, 747 (1925).

⁽³⁾ J. C. MC LENNAN e W. G. PLUMMER, *Phil. Mag.*, *7*, 761 (1929).

dono in grado maggiore, che per i composti ionici, dalla forma e dalla simmetria della molecola singola, che mantiene per lo più la sua unità strutturale e si comporta (analogamente ai singoli ioni nei composti ionici) come elemento fondamentale costitutivo dell'edificio cristallino.

Ho perciò creduto utile intraprendere l'esame coi raggi X, col metodo delle polveri, di alcuni alogenuri di metalloidi del tipo AB.

Possedendo la maggior parte di essi una temperatura di solidificazione molto bassa ho impiegato uno speciale dispositivo, per l'esame röntgenografico a bassissime temperature, che avevo già precedentemente impiegato nell'esame di sostanze liquide o gassose alla temperatura ordinaria ed anche dettagliatamente descritto ⁽⁴⁾.

Ho esaminato sinora diversi alogenuri di carbonio, silicio e titanio ed ho ottenuto, per la maggior parte di essi, degli ottimi fotogrammi che si ordinano tutti nel sistema cubico o tetragonale. Tra i composti esaminati la più semplice struttura appare quella posseduta dal tetrafluoruro di silicio.

Mi limito in questa nota a comunicare ed a discutere i risultati ottenuti nell'esame di questo, riservandomi di esporre prossimamente i dati riguardanti gli altri alogenuri esaminati.

ESAME COI RAGGI X DEL TETRAFLUORURO DI SILICIO.

Ho preparato del tetrafluoruro di silicio facendo reagire una miscela di fluosilicato di potassio e di silicato di alluminio con acido solforico concentrato. Il gas svolgentesi, contenente notevoli quantità di acido fluoridrico, venne totalmente liberato da questo acido, che è più facilmente liquefacibile, per raffreddamento a circa -60° attraverso un lungo tubo ad U, contenente lana di vetro, immerso in anidride carbonica solida.

Il tetrafluoruro di silicio, così liberato da tutte le impurezze volatili e dall'acido fluoridrico, venne poi liquefatto per raffreddamento con aria liquida. Per l'esame coi raggi X col metodo delle polveri ho fatto condensare un velo di tetrafluoruro di silicio di circa 0,2 mm. di spessore su di un capillare di vetro di quarzo di 1,2 mm. di diametro, collegato ad un recipiente di Dewar pure in quarzo. Il preparato è stato poi introdotto assialmente nello spettrografo, precedentemente essiccato. Anche la film fotografica era stata prima preessicata per evitare la condensazione di ghiaccio sul capillare freddo.

⁽⁴⁾ G. NATTA, Rend. R. Accad. Lincei, s. 6^a, XI, 679 (1930).

Con anticatodo di ferro applicato ad un tubo Philips ad elettroni si sono avuti dei fotogrammi bellissimi di una rara nitidezza.

Tutte le linee del fotogramma, escluse poche debolissime, si ordinano sui diagrammi di Hull per una simmetria cubica e per una disposizione corpo centrato. Nella tabella sono raccolti i dati relativi al calcolo dei fotogrammi. I simboli e la disposizione della tabella sono quelli da noi normalmente adottati.

TABELLA I. Fotogramma delle polveri. Fe/ant.

$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	J	K	h k l	d	a	$\text{sen } \frac{\theta}{2}$	J	K	h k l	d	a
0,2320	d	β	1 1 0	3,778	5,342	0,7275	dd	β	2 0 4	1,204	5,385
0,2560	f	α	1 1 0	3,778	5,342	0,7636	ff	α	{ 1 1 4 3 0 3	1,267	5,375
0,4027	d	β	1 2 1	2,177	5,331	0,8038	m	»	2 0 4	1,203	5,379
0,4435	ff	α	1 2 1	2,180	5,340	0,8290	dd	β	{ 1 0 5 3 4 1	1,057	5,390
0,5124	mf	»	2 0 2	1,887	5,337	0,8783	m	α	2 4 2	1,101	5,394
0,6122	dd	β	2 3 1	1,432	5,358	0,9123	f	»	{ 1 0 5 3 4 1	1,060	5,406
0,6260	d	α	2 2 2	1,544	5,350	0,9778	f	»	2 5 1	0,989	5,417
0,6752	f	»	2 3 1	1,432	5,358						
0,6937	d	β	{ 1 1 4 3 0 3	1,264	5,361						

Non avendo introdotto nella lettura dell'angolo di riflessione la correzione dovuta allo spessore, all'opacità ed al diametro del preparato dobbiamo assumere, come valore corretto della costante reticolare, quello limite massimo dei valori medi sperimentati di a per θ tendenti a 180° . Risulta così a -170° il lato della cella eguale a $5,41 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Per determinare il numero di molecole contenute nella cella elementare, occorrerebbe conoscere la densità del tetrafluoruro di silicio solido, che non è stata sinora determinata sperimentalmente.

Tra i diversi valori che risulterebbero per la densità (rispettivamente 1,085, 2,17, 3,255, 4,34, ecc.), supponendo che la cella elementare contenga 1, 2, 3, 4, ecc. molecole SiF_4 , scegliamo quel valore che appare più verosimile dal paragone delle densità note degli altri alogenuri del silicio con le densità pure note dei fluoruri, cloruri e bromuri di altri elementi trivalenti e tetravalenti.

Si nota in genere che tra gli alogenuri dei metalli più pesanti (ad es. Pb, Hg, Cd, Ag, Zn, Ba, Sb, Sn) i fluoruri presentano una densità supe-

riore a quella dei cloruri e dei bromuri corrispondenti, mentre in genere per i metalli a numero atomico non molto elevato (Ni, Fe, Co, Mn, K, Ca, Al, Na, ecc.) i fluoruri presentano densità o vicine a quelle dei bromuri o intermedie tra quelle di questi e quelle dei cloruri. Analogamente per i fluoruri dei metalloidi sembra che le densità allo stato solido siano nella maggior parte dei casi intermedie a quelle dei cloruri e dei bromuri.

D'altro lato la densità dei fluoruri degli elementi appartenenti allo stesso gruppo del sistema periodico aumenta notevolmente (soprattutto per i primi termini) con l'aumentare del peso atomico dell'elemento. Si dovrebbe perciò prevedere per il tetrafluoruro di silicio una densità intermedia tra quelle del tetracloruro (1,48 liq.) e del tetrabromuro di silicio (2,81) ed inferiore a quella del tetrafluoruro di titanio (2,80).

Il valore 2,17 che risulta dai dati röntgenografici, supponendo che la cella contenga 2 molecole, risulta così il più attendibile ed è confermato dal fatto che le intensità delle linee dei fotogrammi corrispondono ad un reticolo corpo centrato. E' noto che questo tipo si ritrova prevalentemente per celle contenenti 2 molecole. Supponendo invece che la cella elementare contenga 4 molecole risulterebbe per la densità un valore assolutamente inverosimile (4,34). Il valore 3,25 che risulterebbe supponendo che contenga 3 molecole risulterebbe anche troppo elevato e d'altro lato non si conosce sinora nessun composto che cristallizzi nel sistema cubico e che contenga 3 molecole nella cella elementare. Gli unici esempi si hanno per strutture esagonali o romboedriche o per basse simmetrie.

DISCUSSIONI SUL TIPO DI STRUTTURA.

Stabilito dai fotogrammi che la cella elementare del tetrafluoruro contiene due molecole SiF_4 , ho cercato di determinare la disposizione degli atomi nel reticolo.

In base alla teoria dei gruppi spaziali si possono prevedere per composti del tipo AB_4 numerosi tipi di struttura possibili che soddisfino alla simmetria cubica. Una prima importante limitazione si ottiene ammettendo che la cella elementare contenga solo 2 molecole e non un multiplo di questo valore e supponendo, come è verosimile, che tutti gli atomi di silicio siano tra loro equivalenti e analogamente lo siano tra di loro tutti gli atomi di fluoro, dobbiamo allora prendere in considerazione soltanto i seguenti gruppi: T^3 , Th^5 , Td^3 , O^2 , Oh^4 .

Gli atomi di silicio non posseggono così nessun grado di libertà e la loro posizione corrisponde ad un reticolo corpo centrato definito dalle

coordinate: $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$. La mancanza nei fotogrammi di linee corrispondenti a faccie aventi indici la cui somma è un numero dispari conferma questa ipotesi.

Secondo i gruppi spaziali T^3 e O^2 gli otto atomi di fluoro avrebbero un solo grado di libertà ed una simmetria C_3 . Verrebbero definiti dalle coordinate:

$$\begin{array}{cccc} u & u & u, & \bar{u} & \bar{u} & \bar{u}, & \bar{u} & \bar{u} & u, & \bar{u} & \bar{u} & u, \\ \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, \\ \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u, \end{array}$$

Secondo i gruppi Td^3 e Oh^4 gli atomi di fluoro possederebbero pure un solo grado di libertà ed una simmetria C_{3v} . La loro posizione sarebbe definita dalle coordinate seguenti:

$$\begin{array}{cccc} u & u & u, & \bar{u} & \bar{u} & \bar{u}, & \bar{u} & \bar{u} & \bar{u}, & \bar{u} & \bar{u} & u, \\ \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, \\ \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}+u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}-u & \frac{1}{2}+u, \end{array}$$

Infine secondo il gruppo Th^5 gli atomi di fluoro non possederebbero alcun grado di libertà (simmetria: C_3i) e verrebbero definiti dalle coordinate:

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{array}$$

Questa disposizione non è che un caso particolare di quella per prima considerata e risulta da essa ponendo $u = \frac{1}{4}$.

La simmetria dei punti occupati dagli atomi di silicio risulta in questo caso Th mentre per i gruppi spaziali Td^3 e Oh^3 sarebbe Td , per quelli Th_3 e O^2 risulterebbe T .

La mancanza nei fotogrammi di linee aventi indici, la cui somma è un numero dispari, esclude la possibilità che gli atomi di fluoro posseggano la disposizione C_{3v} . D'altro lato una tale disposizione porterebbe ad una peggiore utilizzazione dello spazio reticolare.

Secondo il gruppo Th^5 sono possibili solo 4 valori per il fattore di struttura: $2[Si] + 8[F]$ per le faccie ad indici tutti pari la cui somma

è 4 od un multiplo di 4; $2[\text{Si}] - 4[\text{F}]$ per le faccie ad indici tutti pari la cui somma è eguale ad un numero diverso da 4 e dai suoi multipli; $2[\text{Si}]$ per le faccie aventi due indici dispari ed uno pari; zero per le faccie aventi tutti gli indici dispari. Non si spiegherebbe così una linea (121) fortissima vicina ad una (2 0 2) media forte, mentre per la struttura Th^5 dovrebbe essere, anche tenuto conto del diverso numero di piani cooperanti, la (2 0 2) più intensa della (1 2 1). Così non si spiegherebbe la mancanza della linea (1 0 3) che dovrebbe avere, secondo la precedente ipotesi, lo stesso fattore di struttura della (1 2 3), che nei fotogrammi risulta forte.

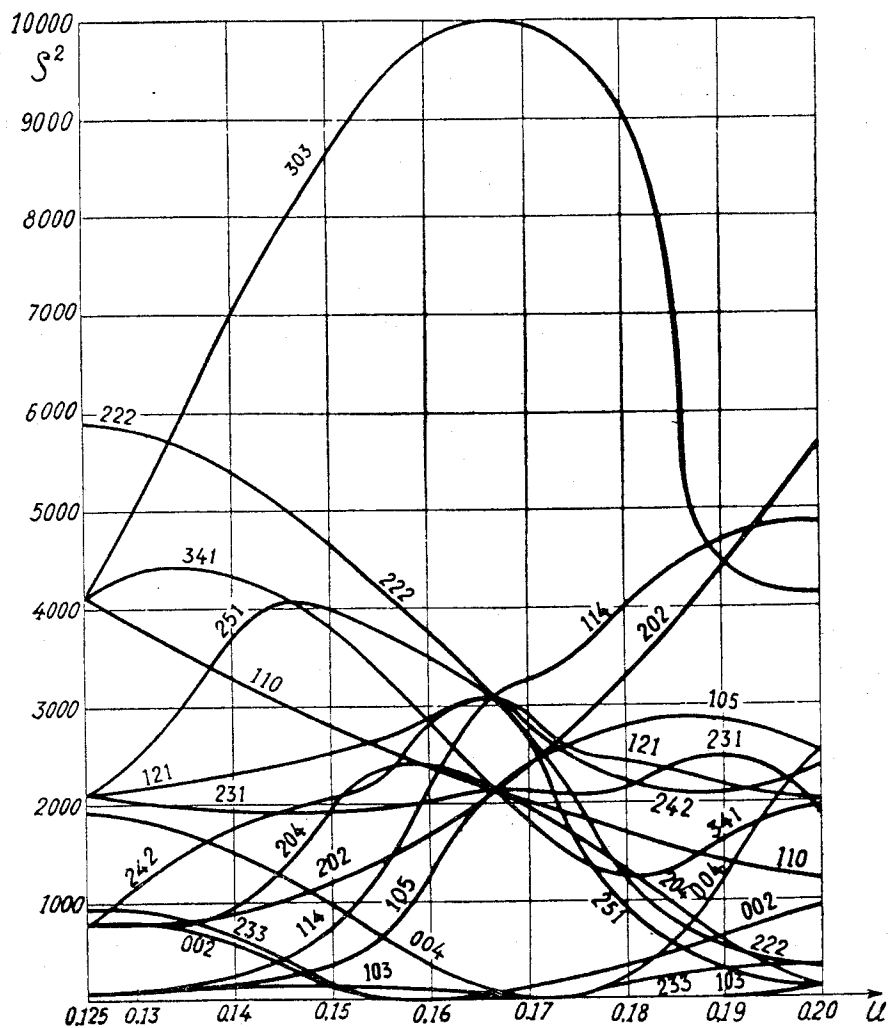


Fig. 1.

Rimangono solo in discussione i gruppi spaziali T^3 e O^2 . Gli atomi di fluoro dovrebbero perciò possedere la simmetria C_3 , che ha un grado di

libertà. Esso viene definito dal parametro u che può avere un qualsiasi valore minore di 0,25. Per confermare questa ipotesi e per stabilire quale valore del parametro u meglio si accorda con le intensità osservate, ho calcolato il fattore di struttura per diversi valori compresi tra 0,125 e 0,25. Ho escluso a priori i valori di u inferiori a 0,125 che risultano inammissibili da un esame anche superficiale delle intensità sperimentali e che sono d'altra parte incompatibili con le dimensioni sia degli atomi neutri che degli ioni fluoro e silicio.

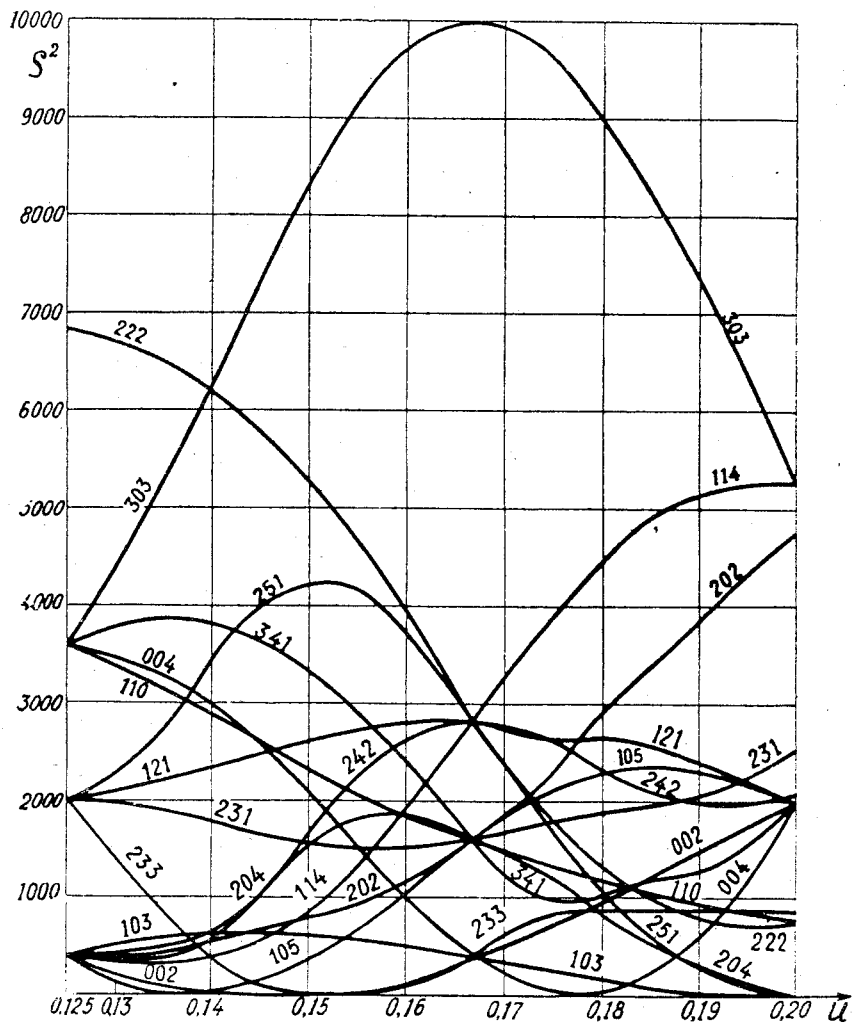


Fig. 2.

Ho calcolato il fattore di struttura con la formula:

$$Shkl = \sum_1^n N_s e^{-2\pi i (hk_s + ky_s + lz_s)}$$

che risulta, per le linee corrispondenti a faccie aventi la somma degli indici eguale ad un numero pari, così semplificata:

$$S_{hkl} = 2[\text{Si}] + 2[\text{F}] \left(e^{-2\pi i(hu+ku+lu)} + e^{-2\pi i(hu-ku-lu)} + e^{-2\pi i(ku-hu-lu)} + e^{-2\pi i(lu-hu-ku)} \right)$$

Con [Si] e con [F] intendo il numero di elettroni esterni posseduto dagli atomi di silicio e di fluoro nel reticolo, corrispondenti rispettivamente a 14 ed a 9, se il composto è costituito da atomi neutri, ed entrambi a 10 se il composto è ionico.

Pur apparendo più verosimile che il tetrafluoruro di silicio, dato il carattere di metalloide presentato da questo elemento, possedga una struttura non ionica, nulla possiamo dire di sicuro da questo punto di vista, dato il carattere fortemente elettronegativo del fluoro, e tenuto presente anche che nei fluosilicati esagonali i 6 atomi di fluoro di ogni molecola sembrano tra loro equivalenti e presenti tutti come ioni. Ho perciò calcolato il fattore di struttura per entrambi le ipotesi.

Nella fig. 1 le curve rappresentano come varia S^2 per le diverse faccie col variare del parametro u da 0,125 a 0,20, supponendo che il composto non sia ionico. Le curve della fig. 2 danno i corrispondenti valori di S^2 per la struttura ionica. Non ho riportato i valori di S^2 per valori di u compresi tra 0,20 e 0,25 perchè vicini a quelli che risultano per il gruppo spaziale Th^5 , che sono in notevole contrasto con le intensità sperimentali.

Nella tabella II ed in quella III sono raccolte per alcuni valori di u le intensità calcolate, proporzionali al prodotto del quadrato del fattore di struttura per il numero dei piani cooperanti diviso per la somma dei quadrati degli indici.

$$I = K \frac{nS^2}{h^2+k^2+l^2}$$

Si osserva dal paragone delle intensità calcolate con le intensità osservate che il migliore accordo si ha per valori di u compresi tra 0,170 e 0,175 e per una ipotesi di struttura non ionica.

L'assenza nei fotogrammi delle riflessioni 002, 103, 233 esclude la possibilità che la struttura sia ionica. Infatti per valori di u vicini a 0,1665, unici per i quali per una struttura ionica si avrebbe un accordo discreto, risulta troppo alto il valore del fattore di struttura delle faccie 002, 103, e non si potrebbe spiegare l'assenza delle riflessioni corrispondenti. Per la struttura non ionica invece i valori dei fattori di struttura per queste faccie risultano trascurabili.

Intensità calcolate per le linee del fotogramma delle polveri.

TABELLA II.

h k l	J osserv.	$J = K_n \frac{S^2}{h^2 + k^2 + l^2}$							
		Struttura non ionica u =				Struttura ionica u =			
		0,1528	0,1665	0,175	0,1805	0,1528	0,1665	0,175	0,1805
110	ff	16,092	12,696	11 016	10,146	12,918	9,600	7,974	7,004
002	—	18	96	306	492	78	600	1,092	1,461
121	ff	7,800	12,132	7,512	7,332	7,983	8,412	7,881	7,950
202	mf	1,998	3,174	4,187	5,045	1,296	2,400	3,400	4,358
103	—	300	200	43	5	1 337	960	600	382
222	d	2,905	2,027	1,336	763	3,240	1,868	1,108	864
231	f	6,612	7,253	7,160	7,522	5,177	5,483	6,060	6,475
004	—	87	8	4	28	202	47	26	44
114-303	ff	7,370	10,724	11,130	11,429	7,463	10,403	11,593	11,957
204	m	2,797	2,539	2,027	1,564	2,077	1,920	1,438	1,009
233	—	58	70	195	286	53	436	1,053	1,093
242	m	2,135	3,044	2,419	2,251	2,225	2,804	2,610	2,336
105-341	f	6,978	5,858	5,077	5,113	6,174	4,431	3,710	7,951
251	mf	6,168	4,870	2,486	1,594	6,765	4,486	2,702	1,632

CONSIDERAZIONI SULLA STRUTTURA DEL TETRAFLUORURO DI SILICIO.

La simmetria rispetto agli atomi di silicio nel reticolo del tetrafluoruro di silicio solido risulta dai dati röntgenografici tetraedrica. Questa constatazione può avere un certo interesse date le analogie tra silicio e carbonio.

E' stato molto discusso e lo attestano i numerosi lavori röntgenografici su composti che presentano un atomo centrale di carbonio legato a quattro gruppi eguali (quali la pentaeritrite e suoi derivati) se l'atomo di carbonio possenga una simmetria tetraedrica o per lo meno se nei reticoli cristallini gli atomi o gruppi atomici, legati al carbonio da semplici valenze, si dispongano, se eguali tra loro, tetraedricamente rispetto all'atomo centrale di carbonio. Ossia si è cercato dall'analisi röntgenografica di

stabilire se le quattro valenze del carbonio, immaginate come i segmenti che uniscono l'atomo centrale di carbonio a quattro atomi eguali ad esso combinati, si ritrovino nei reticoli dirette dal centro ai vertici di un tetraedro regolare. Una struttura tetraedrica si osserva nel diamante e nel silicio elementare.

Sulla simmetria dei punti occupati dall'atomo di carbonio nel reticolo del metano i metodi röntgenografici non hanno potuto sinora nulla stabilire con sicurezza dato il piccolo potere dispersivo per i raggi X degli atomi di idrogeno. Per i derivati della pentaeritrite vi furono discussioni, ma i più recenti lavori ⁽⁵⁾ sembrano confermare la struttura tetraedrica dell'atomo di carbonio.

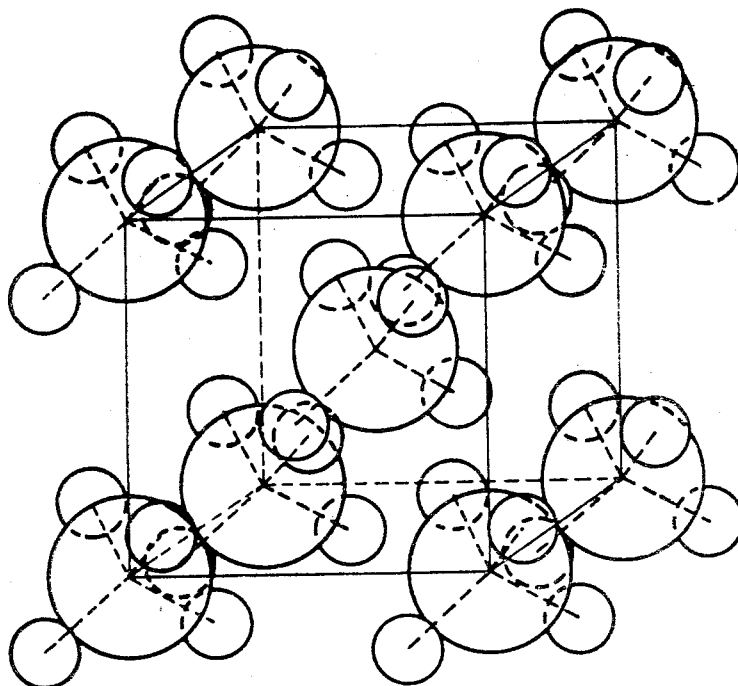


Fig. 3.

Alla obiezione che sulla disposizione degli atomi nei reticoli dei solidi cristallini la forma e la costituzione della molecola abbiano poca influenza si può rispondere che ciò è vero, in via di massima, soltanto per i composti ionici. Per i reticoli di molecole invece, quale risulta essere il tetrafluoruro di silicio, l'aggruppamento molecolare si ritrova per lo più

⁽⁵⁾ E. ERNST, *Zeitschr. f. Krist.*, 68, 139 (1928); I. E. KNAGGS, *Proc. Roy. Soc.*, 122, 69 (1929); H. MÖLLER e A. REIS, *Zeitschr. f. Krist.*, 68, 385 (1928); H. MARK e G. VON SUSICH, *Zeitschr. f. Krist.*, 69, 105 (1928); F. A. VON MELLE e H. B. J. SCHURINK, *Zeitschr. f. Krist.*, 69, 1 (1928).

inalterato e può essere geometricamente determinato. Infatti mentre nei reticoli della maggior parte dei composti ionici la molecola scompare come unità (ogni atomo di cloro nel salgemma è circondato da sei atomi equivalenti di sodio ed ognuno di sodio da sei di cloro), nel reticolo invece della maggior parte dei composti non ionici la molecola resta come unità strutturale.

Nel fluoruro di silicio, la cui cella elementare è schematizzata in figura 3, ogni atomo di silicio è contornato dai quattro atomi di fluoro che gli appartengono e che distano (distanze lette dai centri degli atomi) di 1,64 Å, mentre gli atomi di fluoro delle altre molecole vicine distano maggiormente (i più vicini di 3,04 Å).

Queste distanze sono state calcolate per $u=0,175$. Si è visto infatti dal calcolo delle intensità che si hanno buoni accordi con le intensità osservate solo per i valori di u compresi tra 0,17 e 0,175. Tali distanze tra i centri degli atomi di fluoro confermano che la struttura non è ionica. Infatti per una struttura di ioni sarebbe appena compatibile col raggio dell'ione fluoro negativo un parametro $u=0,25$, che è in assoluto contrasto con i nostri dati sperimentali.

Gli atomi di fluoro nel nostro reticolo non risultano tra loro tangenti. La distanza tra i loro centri è notevole, soprattutto considerando gli atomi di due molecole diverse. Anche questa è una caratteristica dei reticoli non ionici. La molecola SiF_4 si può considerare nel suo complesso l'elemento costitutivo fondamentale dell'edificio cristallino e così rappresentato il reticolo del tetrafluoruro di silicio risulta un semplice reticolo cubico corpo centrato come quello dei metalli alcalini. Così concepita la molecola di SiF_4 appare con un raggio di 2,34 Å.

Conoscendo dal reticolo del silicio elementare il raggio dell'atomo neutro di silicio (1,18 Å alla temperatura ordinaria) possiamo calcolare dal reticolo del tetrafluoruro il raggio dell'atomo neutro del fluoro. Dalla distanza tra i centri degli atomi di silicio e di fluoro della stessa molecola, che risulta 1,64 Å per $u=0,175$, si calcola, tenuto conto della contrazione termica, essendo le nostre misure röntgenografiche eseguite a -170° , un raggio dell'atomo neutro di fluoro di circa 0,50 Å. Tale valore del raggio del fluoro è di poco inferiore (di circa 0,1 Å) a quello che si potrebbe prevedere dalle curve dei diametri degli atomi neutri, date da Goldschmidt, ed è di gran lunga inferiore a quello dell'ione fluoro negativo (1,33 Å).

Il raggio così calcolato per l'atomo neutro di fluoro ha naturalmente un valore relativo, condizionato all'ipotesi della tangenza dell'atomo di fluoro con quello di silicio nella molecola del tetrafluoruro.

RIASSUNTO.

1) E' stato esaminato coi raggi X col metodo delle polveri il tetrafluoruro di silicio solido.

2) Il reticolo degli atomi di silicio nel tetrafluoruro è cubico, corpo centrato. Il lato della cella elementare, contenente due molecole SiF_4 , a -170° risulta $a = 5,41 \pm 0,01$ Å, il volume $v = 158 \cdot 10^{-24}$ cc. La densità risulta 2,17.

3) Il tetrafluoruro non appare un composto ionico. Esso possiede un « reticolo di molecole ». Appartiene al gruppo spaziale O^2 .

4) La posizione degli atomi nella cella è definita dalle coordinate:

$$\begin{aligned} \text{Si} &= 0 \ 0 \ 0, & \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \\ \text{F} &= u \ u \ u, & u \ \bar{u} \ \bar{u}, & \quad \bar{u} \ u \ \bar{u}, & \quad \bar{u} \ \bar{u} \ u. \\ & \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}+u, & \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}-u \\ & \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}-u, & \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}+u \end{aligned}$$

Un ottimo accordo tra intensità calcolate ed intensità sperimentali si ha per i valori di u vicini a 0,17.

5) Il raggio dell'atomo neutro di fluoro risulta circa eguale a 0,50 Å.

Milano. — Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico. — Giugno 1930-VIII.