



4.5

2.8

2.5

5.0

3.2

2.2

5.6

3.6

2.0

6.3

4.0

7.1

8.0

9.0

10



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS-1963

Comitato Nazionale Energia Nucleare

## DISTORSIONI CRISTALLOGRAFICHE NELLE STRUTTURE $ABF_3$

Nota II: Struttura cristallina dei fluoruri doppi  
di sodio-cobalto  $NaCoF_3$  e sodio-nichel  $NaNiF_3$

*F. Pompa. F. Siciliano*

Estratto da: *La ricerca scientifica*, anno 39, n. 4-6, pagg. 370-385, 1969

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE**

**FRANCESCO POMPA & FRANCESCO SICILIANO**

**Distorsioni cristallografiche nelle strutture  $ABF_3$**

**Nota II: Struttura cristallina dei fluoruri doppi di sodio-cobalto  
 $NaCoF_3$  e sodio-nichel  $NaNiF_3$**

**ROMA**

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE**

**1969**

**Distorsioni cristallografiche nelle strutture AEF<sub>3</sub>****Nota II: Struttura cristallina dei fluoruri doppi di sodio-cobalto  
NaCoF<sub>3</sub> e sodio-nichel NaNiF<sub>3</sub> (\*)**

FRANCESCO POMPA &amp; FRANCESCO SICILIANO

Cemitato Nazionale per l'Energia Nucleare - Ispra

Testo ricevuto il 12 marzo 1969

Estratto dalla rivista

**La ricerca scientifica**

anno 39, n. 4-6 p. 370-385 - Roma, aprile-giugno 1969

citabile in forma abbreviata: Ric. sci., 39 p. 370-385 (1969)

**1 - Introduzione.**

I composti NaCoF<sub>3</sub> e NaNiF<sub>3</sub>, presi in esame in questa nota, sono stati già studiati per quanto riguarda la loro preparazione, proprietà magnetiche, determinazioni di parametri di cella [1-6]. La formazione di una struttura a più bassa simmetria di quella della perovskite, è stata avanzata come ipotesi del diverso comportamento magnetico di questi composti rispetto agli analoghi della serie potassica: KCoF<sub>3</sub> e KNiF<sub>3</sub> [2-6]. Per questi ultimi si riscontra infatti, a bassa temperatura, un comportamento di tipo antiferromagnetico, mentre, almeno per NaNiF<sub>3</sub>, la variazione della suscettibilità magnetica  $\chi$  in funzione della temperatura dimostra un andamento di tipo ferromagnetico nell'intervallo di temperatura 300°-80 °K [2].

Comunque, per i composti della serie sodica, esistono evidenze sperimentali per un ordine di tipo antiferromagnetico [7] e sono stati proposti nuovi meccanismi di super-scambio [8], e teorie [9] che spiegherebbero il debole ferromagnetismo risultante al di sotto della temperatura di Neel, ad esempio in NaNiF<sub>3</sub>, a 77 °K ( $T_N = 149$  °K), cioè ad una temperatura alla quale non dovrebbe risultare alcuna magnetizzazione spontanea per via della orientazione anti-parallela degli spin.

Come è stato detto nella precedente nota [12], ci è sembrato interessante studiare la struttura cristallina di questi composti e confermare o meno il tipo di distorsione prevista nei confronti della perovskite. Si tenga presente che in questo caso gli ioni di transizione hanno dimensioni inferiori a quella del Mn<sup>2+</sup>, e quindi riportano in campi di maggiore stabilità l'indice  $t$  di tolleranza per la struttura perovskitica.

**2 - Parte sperimentale.****2.1 - Preparazione dei composti.**

I metodi di preparazione dei fluoruri NaCoF<sub>3</sub> e NaNiF<sub>3</sub>, riportati in letteratura sono quelli di MACHIN-MARTIN-NYHOLM [2] e di PALMER-NUKA [10, 11], ambedue a partire da soluzioni. I composti possono essere preparati anche ad alta temperatura, per reazione in fase solida a partire dai fluoruri componenti, secondo quanto descritto da RUDORFF *et al.* [4-6].

(\*) I risultati preliminari di questo lavoro sono stati presentati al X Congresso della Società Chimica Italiana tenutosi a Padova nei giorni 17-21 giugno 1968.

TABELLA 1 - Risultati dell'analisi chimica confrontati con i dati in letteratura e con i valori teorici.

NaCoF <sub>3</sub>	MACHIN	RUDORFF	Pres. lav.	Teorico
Na %	16,4	—	16,0	16,55
Co %	42,6	42,7	42,1	42,42
F %	42,9	40,4	40,5	41,03
NaNiF <sub>3</sub>	MACHIN	RUDORFF	Pres. lav.	Teorico
Na %	16,5	—	15,5	16,58
Ni %	41,7	42,2	41,3	42,32
F %	39,8	41,1	40,1	41,10

Abbiamo preparato i fluoruri con i primi due metodi, ed essendo risultato che gli spettri Debye sono identici, abbiamo analizzato e studiato i composti preparati con il metodo PALMER-NUKA. I risultati dell'analisi chimica dei composti sono dati in Tab. 1, unitamente ai valori riportati in letteratura.

Per le determinazioni analitiche, si sono seguiti i metodi già descritti nella precedente nota [12] per il fluoro ed il sodio; il cobalto ed il nichel sono stati titolati con E.D.T.A.

### 3 - Analisi strutturali mediante Raggi X.

Per l'analisi delle strutture sono stati utilizzati campioni di polvere con particelle aventi diametro inferiore a 37 microns (400 mesh).

TABELLA 2 - Parametri reticolari dei composti in esame.

NaCoF <sub>3</sub>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
RUDORFF	5,603	7,793	5,420
Pres. lav.	5,607	7,790	5,428
NaNiF <sub>3</sub>	a (Å)	b (Å)	c (Å)
OGAWA	5,524	7,688	5,361
RUDORFF	5,525	7,705	5,369
Pres. lav.	5,529	7,695	5,369

TABELLA 3 - Indicizzazione dello spettro di polvere di NaCoF<sub>3</sub> e confronto tra i sin<sup>2</sup> θ osservati e quelli calcolati.

	2 θ <sub>o</sub>	hkl	sin <sup>2</sup> θ <sub>o</sub> · 10 <sup>4</sup>	sin <sup>2</sup> θ <sub>c</sub> · 10 <sup>4</sup>
1 1	28,83	1 0 1	620	620
1 2	28,83	0 2 0	620	622
1 3	32,32	1 1 1	775	775
1 4	40,47	2 0 0	1196	1198
1 5	41,21	1 2 1	1239	1239
1 6	41,90	0 0 2	1278	1278
2 1	45,80	2 0 1	1514	1514
2 2	46,77	1 0 2	1575	1575
2 3	48,24	2 1 1	1670	1669
2 4	48,88	0 3 1	1712	1712
2 5	49,16	1 1 2	1730	1729
2 6	53,28	1 3 1	2010	2010
2 7	55,00	2 2 1	2132	2132
2 8	55,88	1 2 2	2195	2193
2 9	59,60	2 0 2	2470	2469
2 10	59,66	0 4 0	2474	2475
2 11	61,15	2 3 0	2587	2587
2 12	61,65	2 1 2	2626	2624
2 13	65,24	2 3 1	2906	2905
2 14	66,00	1 3 2	2966	2965
2 15	66,49	3 0 1	3006	3005
2 16	67,54	2 2 2	3090	3087
2 17	68,47	3 1 1	3165	3159
2 18	70,40	1 1 3	3323	3320
2 19	74,02	3 2 1	3624	3623
2 20	74,54	0 4 0	3667	3668
2 21	75,50	0 4 2	3748	3748
2 22	75,95	1 2 3	3786	3783
2 23	83,05	3 3 1	4395	4395
2 24	87,40	4 0 0	4773	4773
2 25	89,32	2 4 2	4941	4940
2 26	91,08	4 0 1	5094	5091
2 27	91,08	0 0 4	5094	5093
2 28	94,30	2 5 1	5375	5375
2 29	94,46	4 2 0	5389	5390
2 30	94,46	1 0 4	5389	5391
2 31	95,00	1 5 2	5436	5435
2 32	95,45	3 4 1	5475	5475
2 33	97,32	1 4 3	5637	5636
2 34	98,12	3 1 3	5706	5703
2 35	98,18	4 2 1	5711	5708
2 36	98,24	0 2 4	5717	5711
2 37	102,06	4 0 2	6045	6044
2 38	103,48	4 3 0	6166	6162
2 39	103,50	3 2 3	6167	6166
2 40	103,60	1 6 1	6176	6179
2 41	104,92	2 0 4	6287	6285
2 42	106,34	2 5 2	6323	6329
2 43	116,64	4 4 0	7242	7242
2 44	120,88	0 4 4	7566	7562
2 45	120,92	4 4 1	7569	7560
2 46	123,64	5 0 1	7770	7771
2 47	123,68	3 0 4	7773	7774
2 48	123,86	4 1 3	7786	7788
2 49	125,78	2 5 3	7923	7918
2 50	125,80	5 1 1	7925	7925
2 51	125,82	3 1 4	7926	7926

segue: TABELLA 3.

	$2\theta$	$hkl$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$
2 52	127,02	3 4 3	8011	8018
2 53	127,24	2 6 2	8026	8026
2 54	130,60	4 2 3	8254	8250
2 55	132,62	5 2 1	8386	8388
2 56	132,62	3 2 4	8386	8391
2 57	132,82	1 1 5	8399	8406
2 58	134,72	4 4 2	8518	8513
2 59	135,34	3 6 1	8557	8561
2 60	138,08	1 6 3	8720	8721
2 61	138,22	5 0 2	8729	8724
2 62	138,64	2 4 4	8753	8753
2 63	138,76	2 7 0	8760	8760
2 64	140,74	1 2 5	8871	8869
2 65	140,94	5 1 2	8882	8878
3 1	46,86	1 0 2	1581	1581
3 2	48,52	2 1 1	1675	1676
3 3	53,34	1 3 1	2015	2019
3 4	55,11	2 2 1	2140	2141
3 5	56,02	1 2 2	2206	2202
3 6	59,74	2 0 2	2480	2479
3 7	59,76	0 4 0	2482	2486
3 8	61,30	2 3 0	2599	2597
3 9	61,76	2 1 2	2634	2634
3 10	65,36	2 3 1	2915	2917
3 11	66,60	3 0 1	3014	3017
3 12	67,67	2 2 2	3100	3099
3 13	68,58	3 1 1	3174	3172
3 14	70,52	1 1 3	3333	3333
3 15	74,16	3 2 1	3635	3637
3 16	74,68	2 4 0	3679	3683
3 17	75,66	0 4 2	3762	3763
3 18	76,10	1 2 3	3799	3799
3 19	83,24	3 3 1	4411	4413
3 20	87,58	4 0 0	4789	4792
3 21	89,50	2 4 2	4956	4960
3 22	91,30	4 0 1	5113	5111
3 23	91,30	0 0 4	5113	5114
3 24	94,70	4 2 0	5410	5412
3 25	94,70	1 0 4	5410	5413
3 26	95,66	3 4 1	5493	5497
3 27	97,54	1 4 3	5656	5658
3 28	98,44	4 2 1	5734	5731
3 29	98,44	0 2 4	5734	5734
3 30	102,30	4 0 2	6065	6069
3 31	105,18	2 0 4	6309	6310
3 32	116,96	4 4 0	7269	7271
3 33	121,20	4 4 1	7590	7590
3 34	121,20	0 4 4	7590	7593
3 35	127,54	3 4 3	8047	8050
3 36	127,66	2 6 2	8055	8058
3 37	131,04	4 2 3	8283	8284
3 38	131,04	1 0 5	8283	8285
3 39	135,96	3 6 1	8594	8596
3 40	139,30	2 4 4	8791	8789
3 41	139,44	2 7 0	8799	8796
3 42	141,38	1 2 5	8907	8905
3 43	141,52	5 1 2	8914	8914

TABELLA 4 - Indicizzazione dello spettro di polvere di  $\text{NaNiF}_3$  e confronto tra i  $\sin^2 \theta$  osservati e quelli calcolati.

	$2\theta$	$hkl$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_c \cdot 10^4$
1 1	29,20	1 0 1	635	636
1 2	29,22	0 2 0	636	637
1 3	32,73	1 1 1	794	794
1 4	41,09	2 0 0	1232	1231
1 5	41,75	1 2 1	1270	1269
1 6	42,36	0 0 2	1305	1305
1 7	46,46	2 0 1	1556	1556
1 8	47,36	1 0 2	1613	1612
1 9	48,95	2 1 1	1716	1715
1 10	49,51	0 3 1	1753	1754
1 11	49,74	1 1 2	1769	1771
1 12	54,02	1 3 1	2063	2061
1 13	55,80	2 2 1	2190	2190
1 14	56,58	1 2 2	2246	2246
1 15	60,43	2 0 2	2533	2532
1 16	60,49	0 4 0	2537	2537
1 17	62,10	2 3 0	2660	2656
1 18	62,48	2 1 2	2690	2691
1 19	66,18	2 3 1	2981	2981
1 20	66,92	1 3 2	3040	3037
1 21	67,54	3 0 1	3090	3090
1 22	67,56	0 1 3	3091	3090
1 23	68,48	2 2 2	3166	3165
1 24	68,52	1 4 1	3169	3169
1 25	69,37	1 0 3	3238	3238
1 26	69,46	3 1 1	3246	3248
1 27	75,22	3 2 1	3724	3723
1 28	75,68	2 4 0	3763	3763
1 29	76,60	0 4 2	3841	3838
1 30	76,94	1 2 3	3870	3871
1 31	84,42	3 3 1	4514	4513
1 32	86,10	1 3 3	4660	4662
1 33	88,98	4 0 0	4911	4910
1 34	90,71	2 4 2	5062	5063
1 35	90,77	4 1 0	5067	5068
1 36	92,15	2 5 0	5188	5187
1 37	92,40	0 0 4	5209	5207
1 38	95,84	2 5 1	5509	5512
1 39	95,92	1 0 4	5516	5513
1 40	96,16	4 2 0	5537	5542
1 41	96,42	1 5 2	5559	5567
1 42	97,14	3 4 1	5621	5620
1 43	97,72	1 1 4	5672	5671
1 44	97,92	3 0 3	5689	5689
1 45	98,04	0 6 0	5699	5701
1 46	98,84	1 4 3	5768	5769
1 47	99,64	0 2 4	5837	5839
1 48	99,74	3 1 3	5846	5847
1 49	99,96	4 2 1	5966	5967
1 50	104,00	4 0 2	6210	6209
1 51	105,32	3 2 3	6321	6322
1 52	105,42	1 6 1	6330	6332
1 53	105,44	4 3 0	6331	6332
1 54	111,61	4 2 2	6841	6841
1 55	114,37	2 2 4	7063	7064
1 56	123,16	0 4 4	7735	7735
1 57	130,14	3 4 3	8223	8218

segue: TABELLA 4.

	$2\theta$	$hkl$	$\sin^2\theta \cdot 10^4$	$\sin^2\theta_c \cdot 10^4$
1 58	130,22	2 6 2	8229	8225
1 59	139,12	3 6 1	8780	8781
1 60	140,56	4 5 0	8861	8861
1 61	144,44	1 2 5	9067	9063
2 1	29,26	1 0 1	638	638
2 2	29,28	0 2 0	639	639
2 3	32,79	1 1 1	797	797
2 4	41,17	2 0 0	1236	1236
2 5	41,84	1 2 1	1275	1275
2 6	42,46	0 0 2	1311	1311
2 7	46,55	2 0 1	1561	1563
2 8	47,46	1 0 2	1619	1619
2 9	49,04	2 1 1	1722	1722
2 10	49,62	0 3 1	1761	1762
2 11	74,14	1 3 1	2071	2070
2 12	55,92	2 2 1	2198	2199
2 13	56,70	1 2 2	2255	2255
2 14	60,57	2 0 2	2543	2543
2 15	60,62	0 4 0	2547	2548
2 16	62,26	2 3 0	2673	2667
2 17	62,62	2 1 2	2701	2701
2 18	66,34	2 3 1	2994	2993
2 19	67,10	1 3 2	3054	3054
2 20	67,68	3 0 1	3101	3102
2 21	67,71	0 1 3	3103	3103
2 22	68,64	2 2 2	3179	3178
2 23	68,70	1 4 1	3184	3182
2 24	69,50	1 0 3	3249	3251
2 25	69,60	3 1 1	3257	3261
2 26	70,38	3 2 1	3738	3738
2 27	71,84	2 4 0	3777	3779
2 28	71,78	0 4 2	3854	3854
2 29	77,12	1 2 3	3886	3887
2 30	84,66	3 3 1	4535	4532
2 31	86,39	1 3 3	4679	4681
2 32	89,12	4 0 0	4932	4930
2 33	90,96	2 4 2	5084	5084
2 34	91,02	4 1 0	5089	5088
2 35	97,42	3 4 1	5646	5643
2 36	100,24	4 2 1	5889	5891
2 37	104,30	4 0 2	6235	6234
2 38	105,62	3 2 3	6346	6347
2 39	105,70	1 6 1	6353	6358
2 40	105,72	4 3 0	6355	6358
2 41	130,58	3 4 3	8252	8252
2 42	130,68	2 6 2	8259	8258
2 43	139,79	3 6 1	8818	8817

Gli spettri di diffrazione sono stati registrati con un Goniometro per polveri Philips, da noi modificato, utilizzando la radiazione  $K\alpha$  del Fe, con conteggio a tempo costante, a passi di due centesimi di grado, nell'intervallo angolare  $10^\circ$ - $150^\circ$  di  $2\theta$ .

Le costanti della cella sono state calcolate con un programma di affinamento con minimi quadrati [13], modificato per l'elaboratore IBM 360/65. I parametri così ottenuti sono riportati nella Tab. 2, e confrontati con i valori già determinati da RÜDORFF ed OGAWA.

Il calcolo è stato eseguito, per il derivato del cobalto, in base alla indicizzazione di sei picchi riferiti all'alfa medio ( $\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$ ), 65 riferiti all' $\alpha_1$  ( $\lambda = 1,93597 \text{ \AA}$ ) e 43 riferiti all' $\alpha_2$  ( $\lambda = 1,93991 \text{ \AA}$ ); per il derivato del nichel, indicizzando 61 picchi in base all' $\alpha_1$  e 43 in base all' $\alpha_2$  (Tab. 3 e 4).

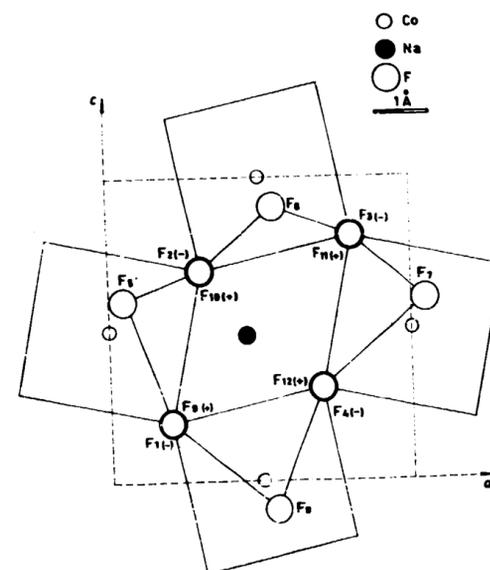


FIG. 1 - Proiezione parziale sul piano (010) delle posizioni degli atomi e indicizzazione degli stessi.

Dall'esame delle assenze sistematiche è stato possibile assegnare, ad entrambe le strutture, il Gruppo Spaziale  $Pnma-D_{2h}^{16}$ , come per il derivato analogo del manganese.

TABELLA 5 - Parametri atomici e fattori di temperatura.

$\text{NaCoF}_3$				
Atomo	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B
Co	.5000	.5000	.0000	1.19
Na	.0481	.2500	-.0169	3.12
$F_1$	.4552	.2500	.0974	1.51
$F_2$	.1994	.5584	.1934	1.07
$\text{NaNiF}_3$				
Atomo	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B
Ni	.5000	.5000	.0000	0.40
Na	.0525	.2500	-.0163	2.31
$F_1$	.4706	.2500	.0997	1.07
$F_2$	.2019	.5484	.1931	2.22

TABELLA 6 - Intensità osservate e fattori di struttura calcolati per NaCoF<sub>3</sub>.

(h k l)	K · I <sub>o</sub>	$\Sigma (j \cdot F_{hkl}^2 \cdot Lp \cdot e^{-2w})$
(011)	—	1093
(101), (020)	102747	102742
(111)	2405	2313
(200)	23583	23535
(121)	88215	83225
(002)	17985	18022
(210)	—	512
(201)	2241	2245
(102)	6158	7596
(211)	5587	5756
(031), (112)	21815	23859
(220)	—	81
(022)	—	181
(131)	6587	6075
(221)	5558	5802
(122)	2197	2078
(040), (202)	63271	62884
(230)	1886	1925
(212)	2156	1608
(231)	2384	1990
(132), (301), (013)	13822	13345
(141), (222)	27253	27003
(311), (103)	9224	9215
(113)	1016	1143
(321), (240)	31425	30775
(042), (123)	42011	37984
(232)	—	151
(302)	—	38
(241)	—	64
(142)	—	98
(203)	—	814
(312)	—	126
(051)	—	914
(213)	—	44
(033)	—	38
(331)	1224	1009
(151)	—	9
(133)	—	1250
(322)	—	875
(223)	—	49
(400)	3724	3772
(410), (242)	14895	13774
(250), (401), (004)	4406	4476
(411)	—	1
(332), (251), (420), (104), (152), (233), (341)	16055	14809
(060), (303), (114)	1551	598
(143)	2810	2403
(421), (313), (024)	3522	3109
(124), (402)	3098	3768
(430), (161), (323), (412)	12238	11406
(204), (252)	3065	3239
(342)	—	77
(214)	—	335
(431)	—	217
(243)	—	237
(422)	—	2790
(053)	—	513

segue: TABELLA 6.

(h k l)	K · I <sub>o</sub>	$\Sigma (j \cdot F_{hkl}^2 \cdot Lp \cdot e^{-2w})$
(260)	—	1565
(134)	—	1029
(062)	—	1879
(351)	—	1348
(224)	—	3941
(333)	—	959
(153)	—	1461
(261)	—	43
(162)	—	362
(440)	3195	3707
(432)	—	1583
(441), (044)	2631	3015
(403)	—	5
(234)	—	468
(501), (304), (413), (362)	1355	2120
(144)	—	10
(071), (253), (511), (314)	1454	2390
(262), (343)	2783	3940
(015)	—	15
(171)	—	327
(423)	—	1419
(105)	—	283
(521), (324), (115)	3007	4066
(442), (361)	11681	11906
(450)	—	895
(163), (270), (502), (244)	13043	15040
(512), (125), (451)	10442	11343

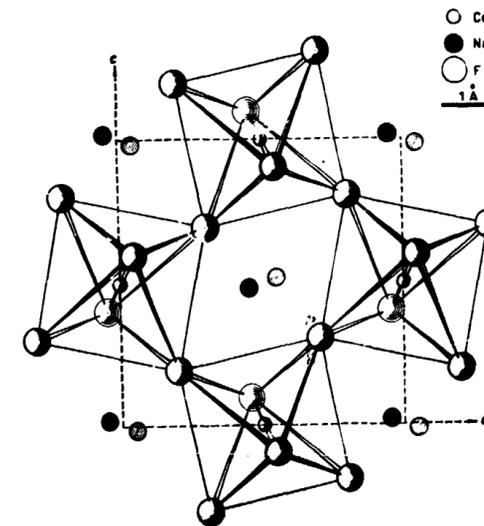


Fig. 2 - Proiezione sul piano (010) delle posizioni atomiche in NaCoF<sub>3</sub>.

La misura delle densità di questi composti conferma il valore di quattro moli per cella.

Per il calcolo delle intensità integrate, è stata calcolata una funzione fondo, per

TABELLA 7 - Intensità osservate e fattori di struttura calcolati per NaNiF<sub>3</sub>.

(hkl)	K · I <sub>o</sub>	Σ (j · F <sub>hkl</sub> <sup>2</sup> · L <sub>p</sub> · e <sup>-2w</sup> )
(011)	—	171
(101), (020)	123673	123704
(111)	2173	2172
(200), (121), (002)	151588	151450
(210)	—	1
(201)	2356	2024
(102)	5851	5879
(211)	5009	5028
(031), (112)	20299	20299
(220)	—	21
(022)	—	600
(131)	5668	4559
(221)	4747	4798
(122)	1825	2741
(040), (202)	72468	72467
(230)	1837	1839
(212)	1788	1758
(231)	1229	879
(132)	1657	1541
(301), (013)	14940	15248
(141), (222)	32971	34081
(311), (103)	9811	9361
(113)	—	904
(321), (240)	33016	34062
(042), (123)	43878	45033
(232)	—	0
(302)	—	90
(241)	—	2
(142)	—	223
(203)	—	535
(312)	—	414
(051)	—	643
(213)	—	149
(033)	—	2
(331)	1149	1031
(151)	—	2
(133)	—	529
(322)	—	569
(223)	—	25
(400)	4611	5190
(410), (242)	19556	19615
(250), (401), (004)	4165	4384
(411)	—	31
(332), (251), (420), (104)	—	—
(152), (233), (341), (060)	25104	24352
(303), (114), (143)	—	—
(421), (313), (024)	4136	4395
(124), (402)	3364	4893
(430), (161), (323), (412)	14398	17094
(204), (252)	4104	4493
(342), (214), (431), (243)	2594	924
(422), (053), (260), (134)	3955	7662
(062), (351), (224), (333)	5134	11168
(153)	—	1192
(261)	—	2
(162)	—	53
(440)	5810	6547
(432)	—	1331
(441), (044)	3401	5092

segue: TABELLA 7.

(hkl)	K · I <sub>o</sub>	Σ (j · F <sub>hkl</sub> <sup>2</sup> · L <sub>p</sub> · e <sup>-2w</sup> )
(403)	—	17
(234)	—	460
(501), (304), (413), (352), (144), (071), (253), (511), (314), (262), (343), (015)	20116	16001
(171)	—	427
(423), (105)	891	2143
(521), (324), (115)	4367	6227
(442), (361), (450), (163), (270), (502), (244), (512), (125)	84718	72171

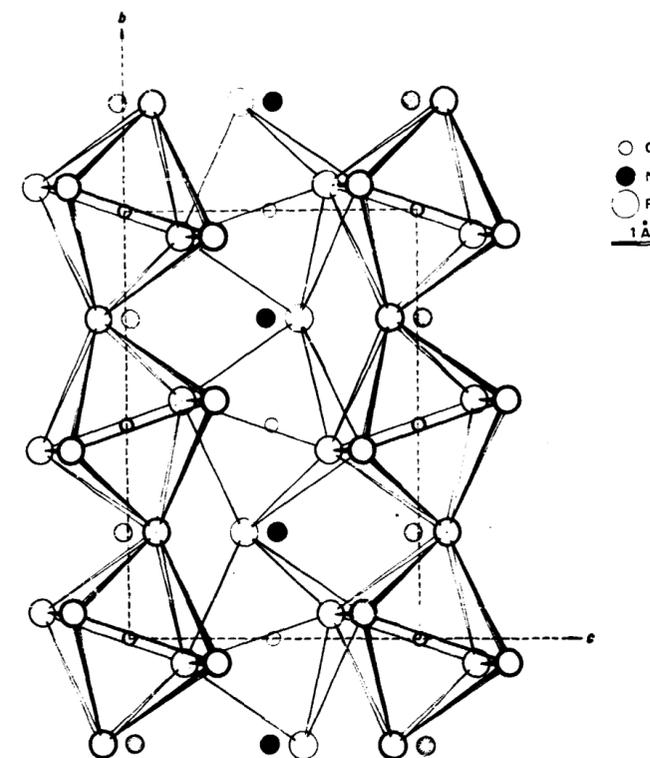


FIG. 3 - Proiezione sul piano (100) delle posizioni atomiche in NaCoF<sub>3</sub>.

tutto lo spettro registrato, espressa come polinomio di grado N, a coefficienti ottimizzati con un programma di minimi quadrati per l'elaboratore IBM 360/65.

I fattori di struttura  $F^2(hkl)$  calcolati sono stati corretti per il fattore di Lorentz-polarizzazione nella forma:

$$L_p = (1 + \cos^2 \theta) / (2 \sin^2 \theta \cos \theta)$$

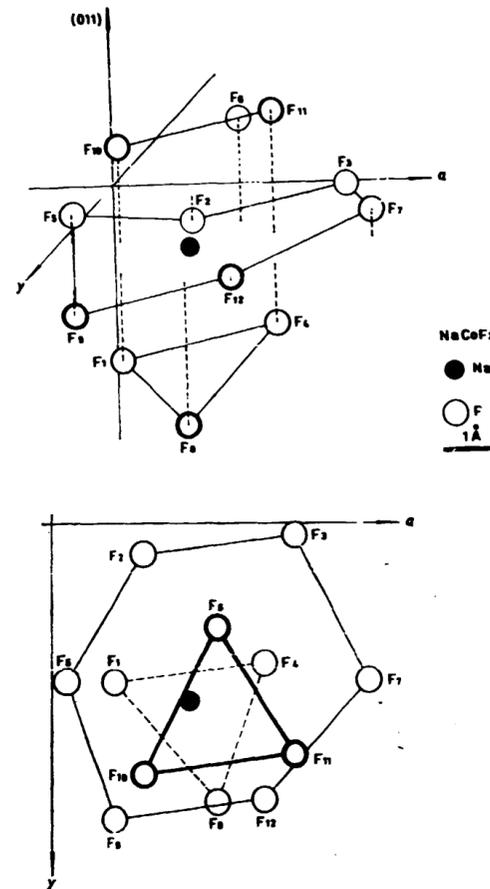


FIG. 4 - Proiezione sul piano (011) della coordinazione cubottaedrica irregolare dei fluori intorno al sodio.

Per i fattori di forma, sono stati usati quelli calcolati da Don T. CROMER e J. T. WABER [14], con le correzioni per le dispersioni anomale calcolate ancora da Don T. CROMER [15].

Nonostante si sia avuta, ad alti angoli, una notevole sovrapposizione di picchi, soprattutto per il  $\text{NaNiF}_3$ , i valori del fattore di disaccordo, relativamente agli  $F^2(hkl)$ , sono stati: per il  $\text{NaCoF}_3$ ,  $R^2 = 0,043$ , e per il  $\text{NaNiF}_3$ ,  $R^2 = 0,059$ .

Nella Tab. 5 riportiamo le coordinate atomiche e i B termici dopo l'ultimo ciclo di affinamento, e nelle Tab. 6 e 7 i valori delle intensità osservate e gli  $F^2(hkl)$  calcolati, rispettivamente per i due composti in esame.

#### 4 - Discussione.

Per i composti presi in considerazione  $\text{NaCoF}_3$  e  $\text{NaNiF}_3$ , come per il  $\text{NaMnF}_3$ , si ha una struttura del tipo « perovskite distorta a cella multipla », adottando lo schema

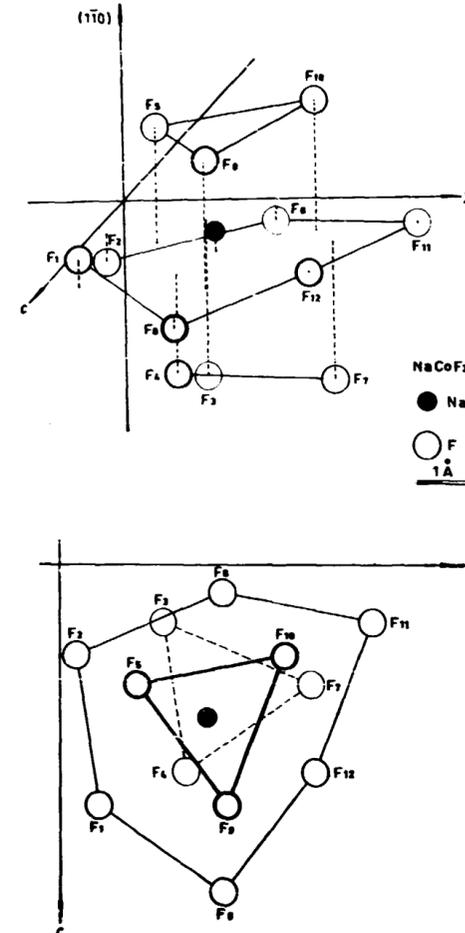


FIG. 5 - Proiezione sul piano (110) della coordinazione cubottaedrica irregolare dei fluori intorno al sodio.

di classificazione di H. D. MEGAW [16] per questa famiglia di composti con struttura collegata a quella della « perovskite ideale ».

Nelle Fig. 2 e 3 vengono riportate le proiezioni sui piani (010) e (100) relative al composto  $\text{NaCoF}_3$ .

Per quanto riguarda la coordinazione cubottaedrica intorno al sodio, nelle Figg. 4 e 5 riportiamo le proiezioni sui piani (011) e (110), sempre del  $\text{NaCoF}_3$ , che mostrano chiaramente la irregolarità di detta coordinazione. Le proiezioni analoghe per  $\text{NaNiF}_3$  risultano praticamente identiche.

Nelle Tab. 8, 9, 10, 11 (vedasi Fig. 1 per i riferimenti) vengono riportate distanze ed angoli di legame dei due composti rispettivamente, raffrontate con le analoghe della serie potassica.

Nella Tab. 12 riportiamo invece, in un quadro riassuntivo, i dati cristallografici relativi ai tre composti della serie sodica da noi studiati e quelli relativi ai corrispon-

TABELLA 8 - Distanze di legame in NaCoF<sub>3</sub> confrontate con quelle di KCoF<sub>3</sub> a 295 °K.

	n	NaCoF <sub>3</sub>	n	KCoF <sub>3</sub> (295 °K)
Co-F <sub>1</sub> . . . . .	2	2,033 Å	6	2,031 [5] Å
Co-F <sub>2</sub> . . . . .	2	2,037	6	2,034 [1]
Co-F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,056	6	2,035 [17]
F <sub>1</sub> -F <sub>2</sub> . . . . .	2	2,791	6	2,877 [5]
F <sub>1</sub> -F <sub>3</sub> . . . . .	2	2,846	6	2,877 [1]
F <sub>2</sub> -F <sub>3</sub> . . . . .	2	2,870	6	2,878 [17]
F <sub>1</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,910		
F <sub>2</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,918		
F <sub>3</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,989		
Co-Co (   b) . . . . .	2	3,895	6	4,062 [5]
Co-Co (⊥ b) . . . . .	4	3,902	6	4,069 [1]
			6	4,071 [17]
Na-F <sub>1</sub> . . . . .	2	2,252	12	2,876
Na-F <sub>2</sub> . . . . .	1	2,336		
Na-F <sub>3</sub> . . . . .	1	2,366		
Na-F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,589		
Na-F <sub>5</sub> . . . . .	2	2,792		
Na-F <sub>6</sub> . . . . .	1	3,194		
Na-F <sub>7</sub> . . . . .	1	3,382		
Na-F <sub>8</sub> . . . . .	2	3,560		

TABELLA 9 - Distanze di legame in NaNiF<sub>3</sub> confrontate con quelle di KNiF<sub>3</sub> a 295 °K.

	n	NaNiF <sub>3</sub>	n	KNiF <sub>3</sub> (295 °K)
Ni-F <sub>1</sub> . . . . .	2	1,983 Å	6	2,006 [4] Å
Ni-F <sub>2</sub> . . . . .	2	2,005	6	2,006 [17]
Ni-F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,024	6	2,007 [1]
F <sub>1</sub> -F <sub>2</sub> . . . . .	2	2,780	6	2,837 [4]
F <sub>1</sub> -F <sub>3</sub> . . . . .	2	2,831	6	2,837 [17]
F <sub>2</sub> -F <sub>3</sub> . . . . .	2	2,836	6	2,838 [1]
F <sub>1</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,846		
F <sub>2</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,851		
F <sub>3</sub> -F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,860		
Ni-Ni (   b) . . . . .	2	3,847	6	4,011 [4]
Ni-Ni (⊥ b) . . . . .	4	3,853	6	4,012 [17]
			6	4,015 [1]
Na-F <sub>1</sub> . . . . .	1	2,279	12	2,837
Na-F <sub>2</sub> . . . . .	2	2,297		
Na-F <sub>3</sub> . . . . .	1	2,398		
Na-F <sub>4</sub> . . . . .	2	2,586		
Na-F <sub>5</sub> . . . . .	2	2,688		
Na-F <sub>6</sub> . . . . .	1	3,167		
Na-F <sub>7</sub> . . . . .	1	3,277		
Na-F <sub>8</sub> . . . . .	2	3,470		

TABELLA 10 - Angoli di legame in NaCoF<sub>3</sub> confrontati con quelli di KCoF<sub>3</sub> a 295 °K.

	n	NaCoF <sub>3</sub>	n	KCoF <sub>3</sub>
F <sub>1</sub> Co F <sub>2</sub> . . . . .	2	86°4'	12	90°
F <sub>2</sub> Co F <sub>3</sub> . . . . .	2	88°43'		
F <sub>1</sub> Co F <sub>4</sub> . . . . .	2	89°3'		
F <sub>2</sub> Co F <sub>4</sub> . . . . .	2	90°57'		
F <sub>1</sub> Co F <sub>5</sub> . . . . .	2	91°17'		
F <sub>2</sub> Co F <sub>5</sub> . . . . .	2	93°56'		
F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>3</sub> . . . . .	2	89°30'	4	90°
F <sub>2</sub> F <sub>1</sub> F <sub>4</sub> . . . . .	2	90°30'		
Co F <sub>2</sub> Co (   b) . . . . .	2	146°28'	6	180°
Co F <sub>1</sub> Co (⊥ b) . . . . .	4	144°09'		

TABELLA 11 - Angoli di legame in NaNiF<sub>3</sub> confrontati con quelli di KNiF<sub>3</sub> a 295 °K.

	n	NaNiF <sub>3</sub>	n	KNiF <sub>3</sub>
F <sub>1</sub> Ni F <sub>2</sub> . . . . .	2	88°22'	12	90°
F <sub>2</sub> Ni F <sub>3</sub> . . . . .	2	89°53'		
F <sub>1</sub> Ni F <sub>4</sub> . . . . .	2	89°53'		
F <sub>2</sub> Ni F <sub>4</sub> . . . . .	2	90°7'		
F <sub>1</sub> Ni F <sub>5</sub> . . . . .	2	90°7'		
F <sub>2</sub> Ni F <sub>5</sub> . . . . .	2	91°38'		
F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> F <sub>3</sub> . . . . .	2	88°51'	4	90°
F <sub>2</sub> F <sub>1</sub> F <sub>4</sub> . . . . .	2	91°09'		
Ni F <sub>2</sub> Ni (   b) . . . . .	2	147°41'	6	180°
Ni F <sub>1</sub> Ni (⊥ b) . . . . .	4	148°51'		

TABELLA 12 - Dati cristallografici relativi ai composti della serie NaMeF<sub>3</sub> e corrispondenti della serie KMeF<sub>3</sub>.

Composto	Gr. Spaz.	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>	r <sub>Me<sup>2+</sup></sub> in KMeF <sub>3</sub>	V <sub>NaMeF<sub>3</sub></sub> - 4V <sub>KMeF<sub>3</sub></sub> 4V <sub>KMeF<sub>3</sub></sub>
NaNiF <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	4	5,529	7,695	5,366	228,43		- 11,61 %
NaCoF <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	4	5,607	7,790	5,428	237,09		- 11,91 %
NaMnF <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	4	5,747	8,004	5,548	255,20		- 13,04 %
KNiF <sub>3</sub>	<i>Pm3m</i>	1	4,011 [4] 4,012 [20] 4,015 [1]			64,610	0,65	
KCoF <sub>3</sub>	<i>Pm3m</i>	1	4,062 [5] 4,069 [1] 4,071 [20]			67,287	0,68	
KMnF <sub>3</sub>	<i>Pm3m</i>	1	4,182 [20] 4,186 [21] 4,191 [1]			73,367	0,73	

denti della serie potassica. Si può osservare che le variazioni percentuali in volume dimostrano che le strutture sono essenzialmente ioniche. Anche per la serie sodica è riscontrabile la differenza in raggio ionico dei tre ioni di transizione, in accordo con la loro struttura elettronica [17].

Per quanto riguarda la coordinazione intorno al metallo alcalino, si può osservare che le distanze potassio-fluoro della serie potassica dei fluoruri doppi si avvicinano alla somma dei raggi ionici, corretta per la coordinazione dodici, mentre nel caso dei sali sodici le distanze sodio-fluoro si avvicinano a quelle previste per numero di coordinazione sei, tenuto conto della doppia repulsione.

Come per il fluoruro doppio di manganese, si riscontra anche in questi composti la mancanza di collinearità tra gli atomi di fluoro e manganese: anche se questa è meno accentuata, è prevedibile che ne verrà influenzato l'eventuale meccanismo di scambio indiretto che può dar luogo alla struttura magnetica. Infatti [7, 18, 19] per tutti e tre i fluoruri doppi, sodio-manganese, sodio-cobalto e sodio-nichel, è stata riscontrata una temperatura di Neel più bassa di quella della corrispondente serie potassica: esattamente 66 °K ( $\text{NaMnF}_3$ ), circa 77 °K ( $\text{NaCoF}_3$ ) e 149 °K ( $\text{NaNiF}_3$ ) contro le temperature di Neel (più elevate) per la serie potassica: 88 °K ( $\text{KMnF}_3$ ), 114 °K ( $\text{KCoF}_3$ ) e 275 °K ( $\text{KNiF}_3$ ).

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- |   |  |
|---|--|
| [1] MACHIN, D. J.; MARTIN, R. L. & NYHOLM, R. S.: <i>J. Chem. Soc.</i> , 1490-1500 (1963).            | [10] PALMER, K. B.: <i>Experimental inorganic chemistry</i> (Cambridge, University Press, 1954). |
| [2] MACHIN, D. J. & NYHOLM, R. S.: <i>J. Chem. Soc.</i> , 1500-5 (1963).                              | [11] NUKA, P.: <i>Z. anorg. Chem.</i> , <b>180</b> , 235 (1929).                                 |
| [3] OGAWA, S.: <i>J. Phys. Soc. Japan</i> , <b>15</b> , 2361 (1960).                                  | [12] POMPA, F. & SICILIANO, F.: <i>Ric. sci.</i> , <b>39</b> , 21 (1969).                        |
| [4] RUDORFF, W.; KANDLER, J. & BABEL, D.: <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , <b>317</b> , 261-87 (1962).  | [13] COX, A. A. & STEWARD, E. G.: <i>Acta Cryst.</i> , <b>23</b> , 1113 (1967).                  |
| [5] RUDORFF, W.; LINGKE, G. & BABEL, D.: <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , <b>320</b> , 150-70 (1963).   | [14] CROMER, D. T. & WABER, J. T.: <i>Acta Cryst.</i> , <b>18</b> , 104 (1965).                  |
| [6] RUDORFF, W. & BABEL, D.: <i>Naturwiss.</i> , <b>49</b> , No. 10, 230 (1962).                      | [15] CROMER, D. T.: <i>Acta Cryst.</i> , <b>18</b> , 17 (1965).                                  |
| [7] HOLLOWAY, W. W.; PROBOFSKY, E. W. & KESTIGIAN, M.: <i>Phys. Rev.</i> , <b>139</b> , A 954 (1965). | [16] MEGAW, H. D.: <i>Ferroelectricity in crystals</i> (London, Methuen, 1957).                  |
| [8] MARSHALL, W. & STUART, R.: <i>Phys. Rev.</i> , <b>123</b> , 2048 (1961).                          | [17] KNOX, K.: <i>Acta Cryst.</i> , <b>14</b> , 583 (1961).                                      |
| [9] DZYALOSHINSKY, I. E.: <i>J. Phys. Chem. Solids</i> , <b>4</b> , 241-55 (1958).                    | [18] PETROV, M. P.: <i>Fiz. tverd. Tela</i> , <b>7</b> , 1663 (1965).                            |
|   | [19] EPSTEIN, A.; MAKOVSKY, J.; MELAMUD, M. & SHAKED, H.: <i>Phys. Rev.</i> (in pubblicazione).  |

