

8/7

REALE ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
Estratto dai *Rendiconti*. — Vol. LIX — Fasc. VI-X — 1926.

SULLA STRUTTURA
DEGLI OSSIDI PIOMBOSO E STANNOSO.

Nota di GIORGIO RENATO LEVI e GIULIO NATTA.



ULRICO HOEPLI
LIBRAIO DEL R. ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
MILANO
1926

Dell'isomorfismo degli ossidi stannoso e piomboso (forma rossa) e del loro esame coi raggi X mediante il metodo delle polveri, riferì uno di noi in una precedente nota (1). Veniva dimostrata in quel lavoro una struttura tetragonale per entrambi i composti con una cella che si può immaginare derivata da una, tipo cloruro di sodio, per uno schiacciamento secondo l'asse quaternario. In una cella di 4 molecole e per questa struttura gli atomi hanno le seguenti coordinate:

$$\text{Sn (Pb)} \left\{ \begin{array}{l} (0 \quad 0 \quad 0) \\ (\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0) \\ (\frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2}) \\ (0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}) \end{array} \right. \quad \text{O} \left\{ \begin{array}{l} (\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2} \quad 0 \quad 0) \\ (0 \quad \frac{1}{2} \quad 0) \\ (0 \quad 0 \quad \frac{1}{2}) \end{array} \right.$$

Tale struttura era confermata dalla mancanza in tutte le linee osservate di riflessioni dovute a facce aventi indici misti; erano state così calcolate per le rispettive celle elementari queste dimensioni:

		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Sn O	Å	5,33	4,77	0,895
Pb O	"	5,55	5,00	0,90

Due mesi dopo l'invio di questa nota alla redazione del Nuovo Cimento apparve un lavoro di Dickinson e Friauf (2) sulla struttura dell'ossido di piombo tetragonale. Tali autori

(1) G. R. LEVI, *Isomorfismo degli ossidi stannoso e piomboso*. Nuovo Cimento, pg. 335, ottobre 1924.

(2) R. G. DICKINSON e FRIAUF: Journ. Am. Chem. Soc. 46, pg. 2457 (1924).

con il metodo del cristallo rotante e con quello di Laue stabilirono una cella elementare di dimensioni minori e contenente due molecole di Pb O :

$$\text{Pb} \begin{cases} (0 & 1/2 & u) \\ (1/2 & 0 & u) \end{cases} \quad \text{O} \begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & 0) \end{cases}$$

per $u = 0,24$.

La disposizione relativa degli atomi di piombo secondo tale struttura è poco diversa da quella precedentemente indicata per una disposizione a facce centrate: solo una metà degli atomi di piombo è spostata di $1/50$ di a . Astraendo dal piccolo spostamento sopra accennato, la cella di D. e F. può, per quello che riguarda gli atomi di piombo, dedursi dal tipo a facce centrate considerando il prisma a base quadrata inscritto in quella. Non vi è quindi, per quel che riguarda gli atomi di piombo, nessuna differenza sostanziale fra le due strutture ma solo una differenza di rappresentazione. Basta ruotare di 45° gli assi binari di riferimento ed eseguire una traslazione di $0,24c$ secondo l'asse quaternario per passare da una all'altra rappresentazione. Se si vuole assumere come cella di base quella col minor numero possibile di molecole è preferibile l'orientazione di D. e F.; se si preferisce riferirsi ai tipi di struttura più noti è più adatta la struttura a facce centrate data da uno di noi.

Agli atomi di ossigeno D. e F. attribuiscono invece una posizione completamente diversa da quella supposta da noi. Dato il piccolo contributo dell'ossigeno nella intensità delle riflessioni si spiega facilmente la difficoltà della determinazione della posizione di tali atomi. Infatti, per quanto riguarda gli atomi di ossigeno, D. e F. basarono la loro affermazione su deboli dati sperimentali, particolarmente su alcune debolissime macchie di Laue. Dai valori della loro tabella non risulta per altro ben confermata tale affermazione, specialmente se si tiene conto del confronto fra le intensità calcolate ed osservate riferendoci, non solo al fattore di struttura, ma anche alla distanza reticolare ed alla lunghezza d'onda della radiazione che ha provocato la macchia.

Per questa discordanza fra i valori di Levi e quelli di D. e F. abbiamo creduto necessario di riprendere in accurato esame la questione. A tale scopo sono state calcolate le intensità delle riflessioni, presenti nei fotogrammi delle polveri, in

base a diversi tipi di struttura e confrontate con le intensità fotometrate; inoltre per l'ossido di piombo abbiamo fatto e calcolato numerosi fotogrammi di Laue simmetrici e disimmetrici (la fig. 3 rappresenta uno di questi leggermente disimmetrico).

Parte sperimentale.

Per una rigorosa discussione sulla struttura non è sufficiente l'apprezzamento qualitativo delle intensità; perciò i fotogrammi ottenuti sono stati fotometrati a mezzo di un microfotometro Kipp e Zonen del quale il nostro laboratorio ha

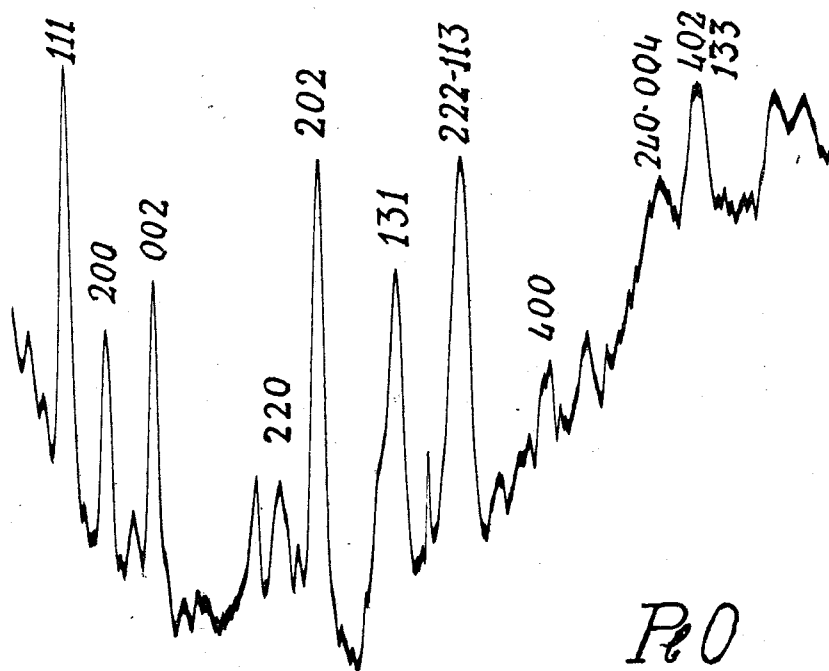


Fig. 1.

potuto provvedersi in questo frattempo. Le curve ottenute con esso sono rappresentate in fig. 1 per PbO e in fig. 2 per SnO . Esse si riferiscono ai fotogrammi del lavoro già citato, poichè le fotografie allora ottenute erano adatte a tale esame. Le ordinate, lette in mm. dei massimi corrispondenti ad ogni riflessione si intendono innalzate dalla linea che unisce i minimi della curva e sono espresse nella terza colonna delle due ta-

belle seguenti: le fig. corrispondono alle film nel rapporto 2,7:1. Dato il non uniforme annerimento diffuso della film, la sensibilità del microfotometro varia notevolmente ma regolarmente a seconda della posizione delle linee e perciò sono ben confrontabili solo i valori che si leggono per angoli non molto diversi fra loro.

Questa lettura è specialmente molto sensibile per angoli inferiori a 90° e le osservazioni e i calcoli delle tabelle 1 e 2

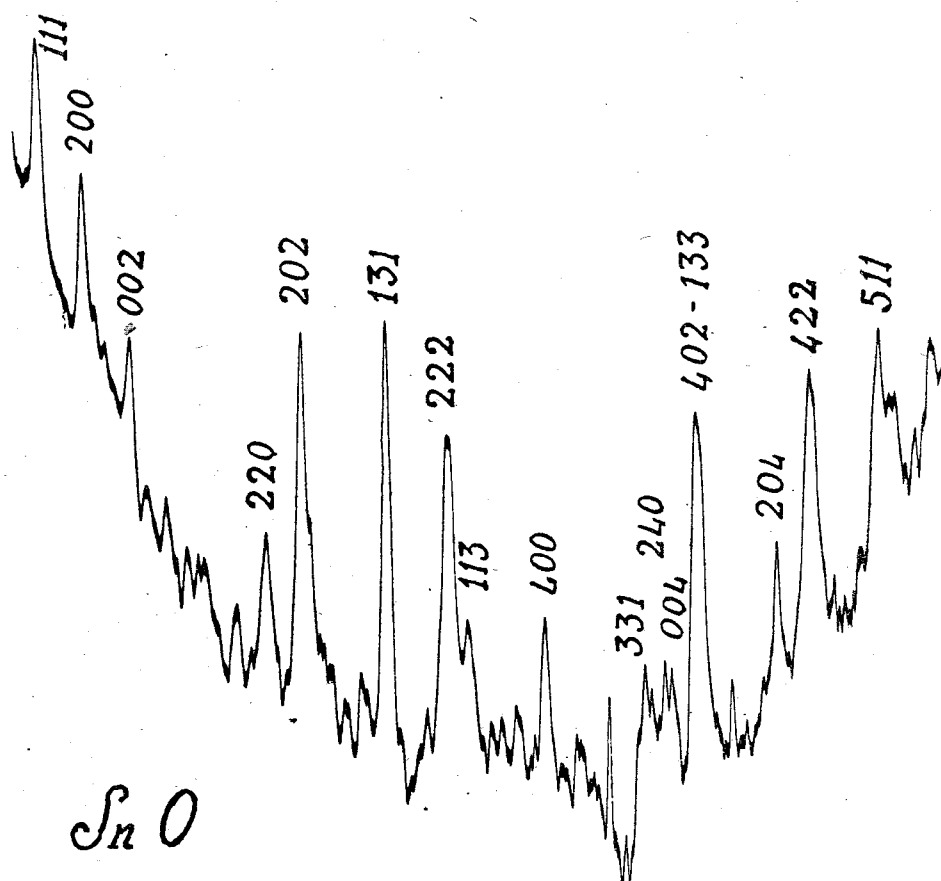


Fig. 2.

si riferiscono a questo intervallo. Per il calcolo delle intensità e per le correzioni dei valori osservati rimandiamo ai nostri precedenti lavori sull'argomento: i calcoli sono fatti confrontando tre diverse posizioni: la posizione indicata con *a*) da D. e F., che potrebbe rapportarsi nel sistema cubico ad un tipo blenda, non viene presa in considerazione neanche questi a.a., perciò ne ommettiamo l'esame per brevità. La struttura

secondo *b*) è quella data da D. e F., quella secondo *c*) differisce da quella tipo a facce centrate per uno spostamento di $1/25$ secondo l'asse singolare di metà degli atomi di piombo; quella secondo *d*) corrisponde al tipo a facce centrate.

Nella tabella dell'ossido di piombo è stata tolta la colonna relativa alla struttura *d*), poichè dai fotogrammi di Laue appare necessario assumere uno spostamento per gli atomi di piombo e perchè del resto i valori relativi della intensità differiscono di poco da quelli calcolati per la struttura *c*) (almeno per le facce qui considerate aventi piccolo il terzo indice. Per semplicità il calcolo è fatto sulla cella di due molecole; gli indici della prima colonna si riferiscono a tale rappresentazione. Da essa si risale a quella solita a facce centrate (comparabile nel sistema monometrico col tipo Na Cl) col cambiamento di assi precedentemente indicato e si passa dagli uni agli altri indici con le formule: ~

$$\begin{aligned} h &= h_1 + k_1 & h_1 &= \frac{h - k}{2} \\ k &= k_1 - h_1 & k_1 &= \frac{h + k}{2} \\ l &= l_1 & l_1 &= l \end{aligned}$$

dove h, k, l sono gli indici per una cella elementare di 4 mol., h_1, k_1, l_1 quelli della cella con due mol.

Dalle tabelle appare per l'ossido di piombo ed ancor meglio per l'ossido stannoso un accordo assai migliore dei valori fotometrati con quelli calcolati secondo le strutture *c*) e *d*). Le strutture che ad esse corrispondono per una cella di 2 mol. sono individuate dalle seguenti coordinate:

$$\text{O} \left\{ \begin{array}{ccc} (0 & 0 & 1/2) \\ (1/2 & 1/2 & 1/2 + u) \end{array} \right. \quad \text{Pb (Sn)} \left\{ \begin{array}{ccc} (0 & 0 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & u) \end{array} \right.$$

dove u è $1/2$ per la struttura *d*) ed è 0,48 per la struttura *c*).

Dal metodo delle polveri non si hanno quindi dati sufficienti per assegnare ad u il valore $1/2$ o un valore poco diverso da questo. Il confronto delle intensità fra la struttura a facce centrate e quella calcolata da D. e F. dà però un evidente miglior accordo dei valori osservati con quelli calcolati per il tipo a facce centrate: si notano in particolare le linee

nella tabella del Sn O: (101)-(110)-(002); (121)-(202)-(220); (114)-(132); ed in quella del Pb O: (002)-(220); (112)-(121); (220)-(301); (130)-(004).

Tabella N. 1 Pb O

$h k l$	$h_1 h_1 l_1$	Intensità fotometrata	Intensità calcolata (1)	
			c)	b)
111	101	455	8780	11420
200	110	250	5785	2238
002	002	355	2205	1327
220	200	210	2085	2085
202	112	535	4525	4765
131	121	400	4232	5520
222	202	435	4405	3522
113	103			
400	220	110	1166	1166
331	301	100	1083	1414
240	130	185	2180	1499
004	004			
402	222	230	3520	3054
133	123			

(1) L'intensità è stata calcolata con la solita formula:

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \frac{M}{Q \cos \vartheta/2} S^2 \text{ dove } S = \sum_s N_s e^{2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

è il fattore di struttura.

Tabella N. 2 Sn O

$h k l$	$h_1 k_1 l_1$	Intensità fotometrata	Intensità calcolate per le strutture		
			d)	c)	b)
111	101	195	2660	2650	4100
200	110	190	2370	2370	1012
002	002	138	930	918	396
220	200	180	1050	1050	1050
202	112	440	1828	1810	1797
131	121	495	1193	1190	1887
222	202	420	1165	1150	486
113	103	230	486	470	750
400	220	250	457	457	457
331	301	210	316	314	454
004	004	(190)	183	171	174
240	130	220	727	727	313
402	222	440	1293	1279	1616
133	123				
204	114	202	634	594	251
422	132	342	1250	1230	1228
511	231	280	528	522	828

Fotogrammi di Laue. Per lenta cristallizzazione da una soluzione di ossido di piombo o meglio di idrato di piombo in potassa fusa, abbiamo ottenuto dei cristallini della modificazione rossa, per lo più raccolti in aggregati disordinati e corrosi. Fra questi fu possibile isolare delle belle tavolette sottilissime, quadrate di lato non superiore a 0,2-0,3 mm.

Dato l'alto potere diffusivo dell'ossido di piombo, tali cristalli possono dare dei bellissimi fotogrammi di Laue pur avendo alcuni un peso non superiore ad 1/20 di milligrammo. Dopo taratura della camera con un cristallo di salgemma e aggiustaggio del cristallo, abbiamo fatto diversi fotogrammi di cui uno praticamente simmetrico. In tutti i cristalli esaminati la faccia (001) risultò essere quella maggiormente sviluppata.

Nella seguente tabella relativa ad un Laue simmetrico, sono dati per ogni faccia gli indici secondo le due rappresentazioni, l'intensità osservata, il $\sin \vartheta$, la distanza reticolare, la lunghezza d'onda $n\lambda$ ed il fattore di struttura S^2 per le due strutture b e c .

Tabella 3.

hkl	$h_1 k_1 l_1$	Intensità osservata	$\sin \vartheta$	d	$n\lambda$ 10 ⁻⁸ cm.	Intensità calcolata	
						b)	c)
301	332	dd	0.354	1.733	1.227	—	—
913	453	dd	0.351	0.575	0.408	2162	1887
311	242	m	0.337	1.667	1.117	—	—
953	273	ddd	0.308	0.513	0.317	2162	1887
321	152	mf	0.298	1.472	0.879	—	—
973	183	ddd	0.281	0.467	0.262	2162	1887
331	031	mf	0.257	1.264	0.650	—	—
221	021	md	0.392	1.755	1.436	—	—
753	163	md	0.387	0.641	0.496	—	—
773	073	md	0.322	0.532	0.342	2162	1887
401	221	m	0.271	1.337	0.725	—	—
411	352	m	0.261	1.299	0.678	—	—
421	131	d	0.243	1.233	0.600	—	—
431	172	dd	0.217	1.063	0.452	—	—
441	041	ddd	0.192	0.962	0.369	90	8
501	552	ddd	0.218	1.082	0.470	—	—
511	231	ff	0.213	1.063	0.454	—	—
531	141	ff	0.187	0.934	0.351	2542	2037
551	051	md	0.155	0.777	0.240	2542	2037
601	331	dddd	0.184	0.910	0.336	10	8
621	241	dddd	0.176	0.867	0.304	90	8
711	341	md	0.155	0.777	0.240	2542	2037

Non sono state calcolate nella tabella le intensità per le riflessioni dovute ad una lunghezza d'onda $n\lambda > 0,40 = \sim 2\lambda$ minimo. Questo fotogramma fu eseguito ad una distanza di 54,8 mm. Per alcune facce fu calcolato, come risulta dalla seguente tabella, il rapporto assiale:

	l	c/a		l	c/a
(301)	4,788	0,890	(601)	2,100	0,900
(401)	3,318	0,897	(331)	3,100	0,894
(501)	2,575	0,896	(551)	1,750	0,900

In questa tabella è l la metà della distanza fra due macchie simmetriche, c/a il rapporto assiale per la struttura con 4 mol. (rispetto alla quale sono espressi gli indici); indicheremo con c'/a' il rapporto assiale con 2 mol. Dalla media risulta $c/a = 0,896$ valore vicino a quello dato da uno di noi col metodo delle polveri (0,900), e $c'/a' = 1,267$ invece di 1,255 che risulta dai valori di D. e F. Allo stesso valore si giunge facendo il rapporto fra la distanza del cristallo dalla film e il lato della maglia quadrata della corrispondente proiezione gnomonica.

Nella fig. 4 è rappresentata rimpicciolita la proiezione gnomonica di una quarta parte di un fotogramma di Laue che è schematizzato al centro in scala doppia. Tale proiezione ci servì per stabilire gli indici delle facce corrispondenti alle singole macchie di Laue. Nella fig. 4 le rette a tratto pieno indicano gli indici (scritti a lato) relativi ad una croce assiale corrispondente ad una cella di 4 mol. mentre le linee tratteggiate si riferiscono agli indici corrispondenti alla cella di 2 mol.

Come vedremo in seguito per la discussione della posizione degli atomi di ossigeno è necessario esaminare le facce aventi i due primi indici pari (indici riferiti alla cella con 2 mol.). Solo poche riflessioni dovute a tali facce sono presenti e molto deboli, nel fotogramma precedentemente considerato. Abbiamo eseguito perciò un certo numero di Laue disimmetrici, ottenuti ruotando il cristallo di circa 5° dalla sua posizione normale, cioè con direzione del raggio primario coincidente con quella dell'asse singolare.

Riportiamo per uno di essi nella tabella 4) le macchie per le quali il valore di λ calcolato non supera 2λ minimo e cioè circa 0,400 Å.

Accanto a ciascuna faccia figura anche il $\sin \vartheta$, l'intensità osservata, d , λ e le intensità calcolate per le due strutture.

Per alcune deboli macchie di Laue, per le quali era utile conoscere l'intensità con maggiore esattezza di quanto possa risultare da una stima ad occhio, furono fatte delle misure al microfotometro; dovemmo usare in mancanza di altri mezzi, lo stesso microfotometro che serve pei fotogrammi delle polveri modificando alquanto il metodo di esame. Si noti che per il diverso annerimento della film, che decresce rapidamente dal centro alla periferia, non fu possibile confrontare che le

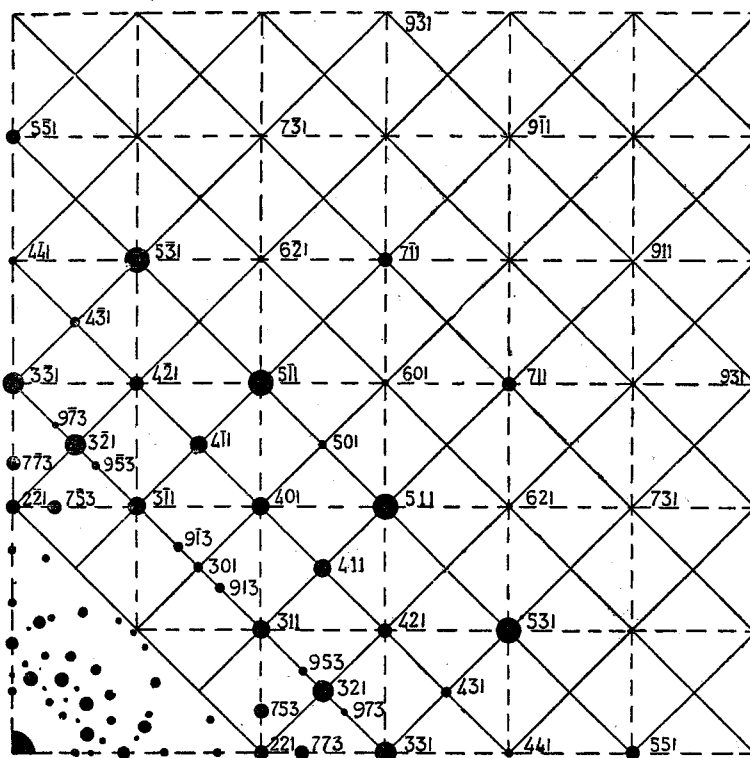


Fig. 4.

macchie poste a distanze non troppo diverse dalla macchia primaria e fu necessario fare per ogni macchia delle letture separate, spostando uniformemente la film in un intervallo in cui si presenti sotto luce solo la macchia in esame. Per ogni macchia fu disegnata una curva con ascisse tempo e con ordinate intensità. L'ordinata letta tra il massimo osservato e la linea che raccora i due tratti della curva, prima e dopo la macchia, fu assunto come intensità di questa. Si trovò un buon accordo fra le curve disegnate in base a diverse letture di una stessa macchia.

Tabella 4.

$h k l$	$h_1 k_1 l_1$	Intensità osservata	sen ϑ	d	λ 10 ⁻⁸ cm.	S ²	
						c)	b)
441	041	mdd	0.182	0.962	0.350	8	90
$\bar{4}\bar{4}\bar{1}$	401	ddd	0.128	0.962	0.246	8	90
$\bar{4}\bar{4}\bar{1}$	0 $\bar{4}$ 1	mdd	0.200	0.962	0.384	8	90
$4\bar{2}\bar{1}$	311	mdd	0.165	1.203	0.397	8	10
241	3 $\bar{1}$ 1	mdd	0.163	1.203	0.393	8	10
$\bar{6}\bar{2}\bar{1}$	$\bar{4}\bar{2}\bar{1}$	ddd	0.236	0.864	0.407	8	90
$\bar{6}\bar{4}\bar{1}$	$\bar{5}\bar{1}\bar{1}$	dddd	0.234	0.760	0.356	8	10
$\bar{8}\bar{2}\bar{1}$	$\bar{5}\bar{3}\bar{1}$	dddd	0.193	0.667	0.256	8	10
$\bar{8}\bar{0}\bar{1}$	$\bar{4}\bar{4}\bar{1}$	—	0.198	0.687	0.272	8	90
$\bar{6}\bar{2}\bar{1}$	$\bar{2}\bar{4}\bar{1}$	ddd	0.215	0.864	0.371	8	90
061	$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$	ddd	0.224	0.909	0.407	8	10
$\bar{2}\bar{6}\bar{1}$	$\bar{4}\bar{2}\bar{1}$	ddd	0.234	0.864	0.404	8	90
261	$\bar{2}\bar{4}\bar{1}$	ddd	0.195	0.864	0.337	8	90
551	051	mf	0.226	0.775	0.350	2037	2540
$\bar{5}\bar{5}\bar{1}$	411	(m)f	0.115	0.935	0.215	2037	2540
$\bar{3}\bar{5}\bar{1}$	4 $\bar{1}$ 1	(m)f	0.118	0.935	0.222	2037	2540
151	3 $\bar{2}\bar{1}$	fff	0.156	1.062	0.331	2037	2540
$\bar{3}\bar{5}\bar{1}$	141	fff	0.180	0.935	0.363	2037	2540
$\bar{5}\bar{5}\bar{1}$	$\bar{5}\bar{0}\bar{1}$	f	0.167	0.775	0.258	2037	2540
793	183	dd	0.278	0.467	0.259	1887	2162
593	$\bar{2}\bar{7}\bar{3}$	mdd	0.236	0.513	0.242	1887	2162
$\bar{7}\bar{9}\bar{3}$	$\bar{8}\bar{1}\bar{3}$	ddd	0.215	0.468	0.202	1887	2162
$\bar{7}\bar{1}\bar{2}$	432	ddd	0.232	0.748	0.347	56	42
732	252	ddd	0.237	0.710	0.336	56	42
171	$\bar{3}\bar{4}\bar{1}$	f	0.191	0.775	0.296	2037	2540
371	$\bar{2}\bar{5}\bar{1}$	mf	0.161	0.773	0.236	2037	2540
$\bar{3}\bar{7}\bar{1}$	$\bar{5}\bar{2}\bar{1}$	(m)f	0.212	0.733	0.317	2037	2540
$\bar{1}\bar{7}\bar{1}$	$\bar{4}\bar{3}\bar{1}$	f	0.207	0.775	0.321	2037	2540
571	$\bar{6}\bar{1}\bar{1}$	m	0.202	0.639	0.257	2037	2540
$\bar{9}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{5}\bar{4}\bar{1}$	md	0.189	0.608	0.230	2037	2540
$\bar{9}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{4}\bar{5}\bar{1}$	mdd	0.180	0.608	0.219	2037	2540

continuazione tabella 4^a.

$h k l$	$h_1 k_1 l_1$	Intensità osservata	sen ϑ	d	λ 10 ⁻⁸ cm.	S^2	
						c)	b)
$\bar{9}31$	$\bar{6}31$	d	0.190	0.581	0.221	2037	2540
$\bar{7}11$	$\bar{4}31$	ff	0.223	0.775	0.345	2037	2540
$\bar{7}31$	$\bar{5}21$	mdd	0.221	0.733	0.316	2037	2540
$\bar{7}\bar{3}1$	$\bar{2}\bar{5}1$	mf	0.181	0.733	0.265	2037	2540
$\bar{7}71$	$\bar{7}01$	(d)d	0.188	0.559	0.219	2037	2540
$\bar{7}\bar{1}1$	$\bar{3}\bar{4}1$	f	0.209	0.775	0.245	2037	2540
$\bar{7}\bar{5}1$	$\bar{1}\bar{6}1$	mdd	0.234	0.639	0.299	2037	2540
$\bar{7}51$	$\bar{6}\bar{1}1$	m	0.203	0.639	0.299	2037	2540
913	453	mmf	0.285	0.606	0.345	1887	2162
953	273	md	0.275	0.513	0.282	1887	2162
973	$\bar{1}83$	dd	0.260	0.467	0.232	1887	2162
9 $\bar{1}3$	543	m	0.280	0.606	0.239	1887	2162
9 $\bar{5}3$	723	d	0.221	0.513	0.226	1887	2162
1003	553	ddd	0.225	0.526	0.237	95	250
191	$\bar{4}51$	ddd	0.166	0.608	0.202	2037	2540
$\bar{1}91$	$\bar{5}41$	d	0.171	0.608	0.208	2037	2540
$\bar{3}91$	$\bar{6}31$	(d)d	0.179	0.581	0.208	2037	2540

Nella successiva tabella sono date appunto le intensità che si riferiscono a tali macchie fotometrate; avendo dovuto eseguire uno spostamento della scala, sono paragonabili fra loro i punti appartenenti ad ognuna delle due terne.

$h_1 k_1 l_1$	λ	I fotom.	$h_1 k_1 l_1$	λ	I fotom.
(041)	0,35	88	(273)	0,28	94
(311)	0,39	91	($\bar{5}41$)	0,23	63
($\bar{3}\bar{1}1$)	0,39	70	($\bar{7}01$)	0,22	100

Vogliamo anche ricordare che nel corso di queste ricerche abbiamo esaminato dei campioni di ossido di piombo rosso formatosi per trasformazione della forma gialla rombica. Anche macroscopicamente alcuni cristallini gialli erano parzialmente ricoperti da ossido della forma rossa.

Alcuni di questi esaminati col metodo di Laue diedero dei fotogrammi di aspetto raggiato analoghi agli « asterismi » osservati da altri autori per esempio per la metabrucite (Rinne).

Mentre pei cristalli di PbO in cui la trasformazione è appena iniziata, si osservano ancora delle macchie sfumate aventi simmetria rombica, in alcuni cristallini completamente trasformati si ebbero degli asterismi con raggi che ubbidiscono alla simmetria quaternaria. Uno di tali Laue è riprodotto nella fig. 6.

Discussione sulla struttura.

Dall'osservazione dei fotogrammi di Laue per spiegare l'esistenza di numerose riflessioni dovute a facce aventi indici misti (rappresentazione della cella a 4 mol.) ammettiamo anche noi il leggero spostamento degli atomi di piombo supposto da D. e F., anzi dall'osservazione di alcune di esse lo spostamento o apparirebbe un po' superiore a quello proposto da questi aa.

Riguardo alla posizione degli atomi di ossigeno, non possiamo accettare la disposizione data da D. e F. Tali aa. discutono tre supposizioni; la prima *a*) fu dimostrata da D. e F. come non verosimile dalla mancanza di riflessioni di 1° ordine della faccia (001) nei fotogrammi del cristallo rotante: la seconda *b*) venne da D. e Fr. preferita a quella *c*) da noi ammessa in base all'osservazione delle intensità delle riflessioni dovute a facce aventi il terzo indice $l = 1$ e la somma dei primi due $h + k$ pari, ed in base alla presunta maggiore intensità tra esse di quelle aventi h e k pari su quelle aventi h e k dispari, come è richiesto dalla struttura *b*). Tali facce hanno invece secondo l'ipotesi *c*) ugual fattore di struttura; e ciò anche se l è uguale ad un altro numero dispari qualsiasi.

D. e F. non tennero conto della natura elettronica che in tal caso deve ritenersi sicura data la natura dei due elementi componenti la molecola.

D. e F. quindi considerarono nel calcolo delle intensità il potere riflettente specifico degli atomi proporzionale al loro numero atomico e non al numero degli elettroni degli ioni O^{--} e Pb^{++} . Siccome nel calcolo delle intensità tale numero entra in funzione quadratica, l'adottarlo per l'ossigeno eguale ad 8 (numero atomico) oppure 10 (numero degli elettroni) influisce notevolmente sul valore dell'intensità calcolata e particolarmente per quelle facce oggetto di discussione.

Noi abbiamo calcolato il fattore di struttura, anche per l'ipotesi di D. e F. in base all'ipotesi ionica, e risultano in conseguenza di ciò valori notevolmente diversi da quelli calcolati da questi a.a. ma ugualmente non conciliabili coi valori sperimentali. Del resto nella stessa tabella di D. e F. si osservano dei valori (calcolati senza l'ipotesi dello scambio di elettroni) che sono notevolmente diversi fra loro (v. (243). (153): (445). (335). (605)) mentre i valori stimati da quegli a.a. sono eguali e perciò concordanti con quelli che si calcolano dalla nostra struttura.

Nelle precedenti tabelle figura sempre S^2 e cioè il quadrato del fattore di struttura, a cui, a parità di lunghezza d'onda e di distanza reticolare, deve essere proporzionale l'intensità della corrispondente radiazione osservata.

Secondo la struttura *b*) risulta per le facce del tipo $(2m\ 2n\ 1)$ $S^2 = 900$ e per quello di tipo $(r\ s\ 1)$ $S^2 = 100$ (dove m, n, r, s sono numeri interi dispari qualsiasi). Invece per la struttura *c*) è per ambedue i tipi di facce $S^2 = 80$. Data già la grande debolezza osservata per i punti $(2m\ 2n\ 1)$ aventi $\lambda < 2\lambda$ minimo, se fosse vera l'ipotesi *b*) quasi tutti i punti $(r\ s\ 1)$ dovendo avere un'intensità nove volte più piccola, non sarebbero visibili. Invece nei nostri fotogrammi si notano solo piccole differenze di intensità, pur tenendo conto di λ e di d , fra i due tipi di facce.

Dal nostro fotogramma di Laue disimmetrico (v. tabella 4) risulta:

Tabella 5.

$h_1\ k_1\ l_1$	I	d	λ	$h_1\ k_1\ l_1$	I	d	λ
(041)	mdd	0,962	0,35	(241)	ddd	0,864	0,33
(401)	ddd	"	0,25	(311)	md	1,203	0,39
(0 $\bar{4}$ 1)	mdd	"	0,38	(3 $\bar{1}$ 1)	md	"	0,39
($\bar{4}$ 21)	ddd	0,864	0,40	($\bar{3}$ 31)	ddd	0,909	0,40
($\bar{2}$ 41)	ddd	"	0,37	($\bar{5}$ 11)	dddd	0,760	0,35
($\bar{4}$ 21)	ddd	"	0,40	($\bar{5}$ 31)	dddd	0,667	0,26

Si osserva che la $(3\bar{1}1)$ con $d = 1,203$ e $\lambda = 0,39$ è più intensa della $(0\bar{4}1)$ con $d = 0,962$, $\lambda = 0,38$ e questa a sua volta è più intensa della $(\bar{3}31)$ con $d = 0,909$ e $\lambda = 0,40$, mentre questa è identica alla $(\bar{4}21)$, $d = 0,864$, $\lambda = 0,40$ ed è a sua volta più intensa della $(\bar{5}11)$, $d = 0,760$, $\lambda = 0,35$ e della $(\bar{5}31)$, $d = 0,667$ e $\lambda = 0,25$.

Da ciò risulta che la variazione delle intensità appare dipendente solo dalla lunghezza d'onda e dalla distanza reticolare e non dall'essere i primi due indici pari o dispari.

Dalle letture col microfotometro risulta essere l'intensità fotometrata 0,88 per la (041); 0,91 per la (3 $\bar{1}$ 1) e 0,70 per la (311). Le differenze sono piccole e, data la natura di queste misure, possono rientrare negli errori di osservazione. La struttura di D. e F. porta inoltre a delle differenze forti di intensità fra le facce dei tipi (2m 2n l) e (r s l) per $l=3$ e $l=5$ dove m, n, r, s sono numeri dispari.

Nella tabella 6 sono considerati alcuni punti di questo tipo osservati da D. e F. e i corrispondenti d e λ pubblicati da detti a.a. S^2 è stato calcolato da noi anche qui per le strutture b) e c) ed in base all'ipotesi ionica,

Tabella 6.

$h k l$	d	λ	I oss.	S^2 (D. e F.)	S^2 (L. e N.)
(243)	0,787	0,30	0,1	92	95
(153)	0,709	0,39	0,1	250	95
(445)	0,577	0,33	0,05	483	242
(355)	0,565	0,33	0,05	87	242
(605)	1,555	0,34	0,05	483	242

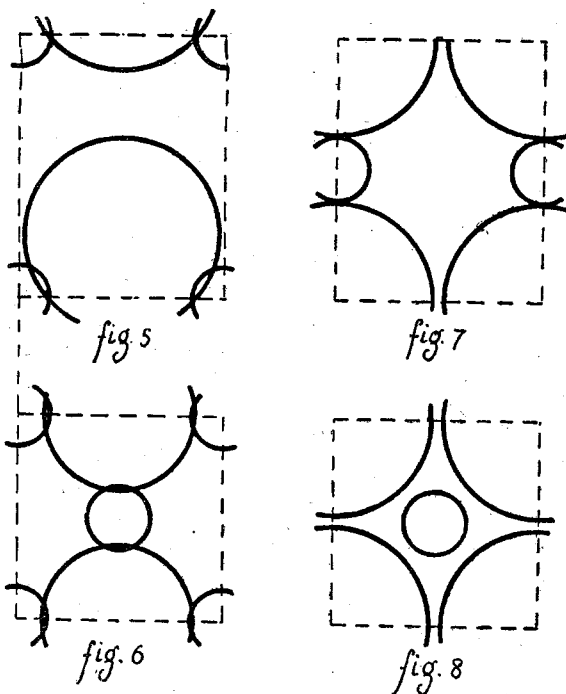
I valori pubblicati dagli stessi D. e F. per le intensità osservate sono in evidente contrasto con la loro struttura, mentre sono in buon accordo con la nostra. Interessante è l'osservazione della disposizione degli atomi nella cella elementare rapportandosi ai diametri atomici dei costituenti. Pei calcoli abbiamo introdotto nei valori precedentemente pubblicati la correzione pel diametro del preparato; risultano così per la cella di 4 molecole i valori:

	a	c	c/a
Sn O	5,38	4,81	0,895
Pb O	5,60	5,02	0,896

e per quella di 2 molecole:

	a	c	c/a
Sn O	3,80	4,81	1,265
Pb O	3,96	5,02	1,267

Le figure 5 e 6 rappresentano i piani (100) e (001) per la cella di D. e F. mentre le fig. 7 e 8 rappresentano gli stessi piani per la nostra. Assumendo come diametro del Pb^{++} il valore 3,80 dato da Bragg si ha nella cella di D. e F., una sovrapposizione degli atomi di ossigeno con quelli di piombo di 0,23 Å ed una irrazionale utilizzazione dello spazio. Per la nostra struttura, assumendo sempre i valori di Bragg, si ha invece una sovrapposizione di soli 0,04 Å. Nel piano (001) secondo la nostra struttura, gli atomi non vengono neppure a contatto mentre si osserva una leggera sovrapposizione sec. D. e F. Assumendo come diametro del piombo i valori che si deducono da alcuni suoi composti ($PbS \Phi = 3,90$; $PbSe \Phi = 3,82$),



si avrebbero risultati ancor più sfavorevoli alla struttura di D. e F. La verifica dello spostamento della metà degli atomi di piombo e l'isomorfismo dimostrato per gli ossidi di piombo e stagno (stannoso) ci ha indotti a considerare se lo spostamento supposto anche per gli atomi di stagno fosse conciliabile coi valori sperimentali. Data la piccola influenza di tale spostamento nelle intensità dei fotogrammi delle polveri, noi possiamo semplicemente affermare che questo spostamento non è da escludere, senza potere però darne una sicura verifica sperimentale. Indipendentemente da esso possiamo dedurre con

sufficiente esattezza il diametro atomico dello stagno bivalente, sinora sconosciuto dalla tangenza degli atomi secondo il piano (100): si calcola così 3,51 Å. È interessante osservare di quanto varia il diametro atomico col variare della valenza: nella seguente tabella sono riportati i valori che si calcolano dagli ossidi Me O e Me O₂ per i metalli Mn, Sn, Pb.

	Mn	Sn	Pb
Me ⁺⁺	3,10 (Levi)	3,51 (Levi e Natta)	3,72 (Levi e Natta)
Me ⁺⁺⁺⁺	2,50 (Ferrari)	2,86 (Vegardh)	3,10 (Ferrari)
Differenza	0,60	0,65	0,62

Si nota quindi una forte diminuzione del diametro col diminuire del numero degli elettroni posseduti dal metallo, si ha anche un'ottima concordanza nella grandezza di tale variazione.

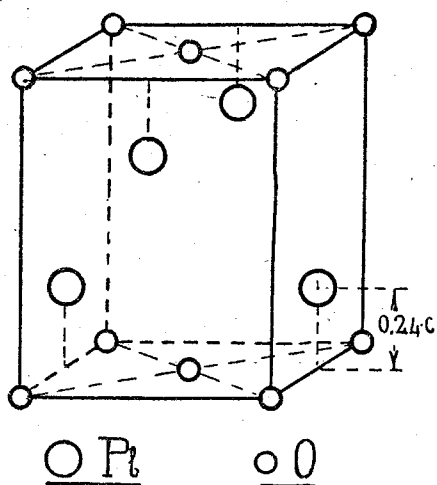


fig. 9

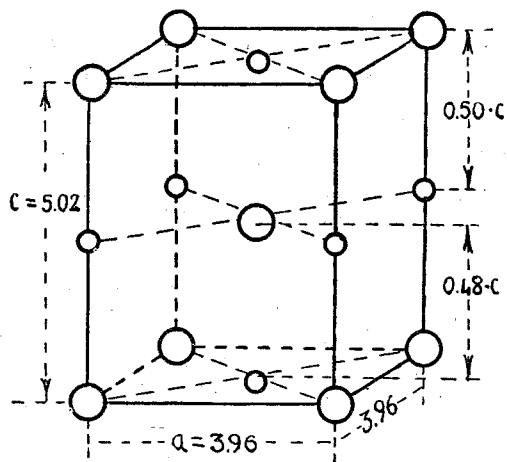


fig. 10

Conclusioni. Viene confermata per l'ossido di piombo la struttura rappresentata dalla fig. 10 corrispondente alle coordinate:

$$\text{Pb} \begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & u) \end{cases} \quad \text{O} \begin{cases} (0 & 0 & 1/2) \\ (1/2 & 1/2 & 1/2 + u) \end{cases}$$

dove $u = 0,46 - 0,48$.

È dimostrato che la struttura proposta da D. e F. (fig. 9) non si accorda coi valori sperimentali. Senza voler affermare che lo spostamento dell'atomo del metallo trovato da D. e F. per PbO si debba riscontrare anche nell'SnO si può dire che le celle di questi prodotti sono straordinariamente simili e perciò tale supposizione è assai probabile.

Viene fissato per Sn⁺⁺ il valore 3,51 come diametro atomico.

*Laboratorio di Chimica Generale del Politecnico di Milano,
gennaio 1926.*