

G. R. LEVI e G. NATTA

ISOMORFISMO DEGLI OSSIDI
PIOMBOSO E STANNOSO

Estratto da " *Il Nuovo Cimento* „ N. S. Anno III - N. 3

PISA
ARTI GRAFICHE NISTRI
1926

ISOMORFISMO DEGLI OSSIDI PIOMBOSO E STANNO SO

Nota II. di **GIORGIO RENATO LEVI** e **GIULIO NATTA**

Questa nota è seguita da 5 tabelle numeriche e corredata di tavola fuori testo. (N. d. R.).

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 un 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:

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

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> |
|-------------|---|----------|----------|------------|
| <i>Sn O</i> | Å | 5,33 | 4,77 | 0,895 |
| <i>Pb O</i> | » | 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

¹⁾ G. R. Levi. « Isomorfismo degli ossidi stannoso e piomboso ». Nuovo Cimento pag. 335. Ottobre 1924.

²⁾ R. G. Dickinson e Friauf: Journ. Ann. Chem. Soc. 46, pag. 2457 (1924).

struttura dell'ossido di piombo tetragonale. Tali autori con il metodo del cristallo rotante e con quello di Laue stabilirono una cella elementare di dimensioni minori e contenente due molecole di PbO :

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

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 $\frac{1}{50}$ 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 $0,24 c$ 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 dissimmetrici (la fig. 3, della tavola allegata in fine, rappresenta uno di questi leggermente dissimmetrico).

Parte sperimentale.

Per una rigorosa discussione sulla struttura non è sufficiente 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 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 tabelle seguenti: le figure sono corrispondenti 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 in-

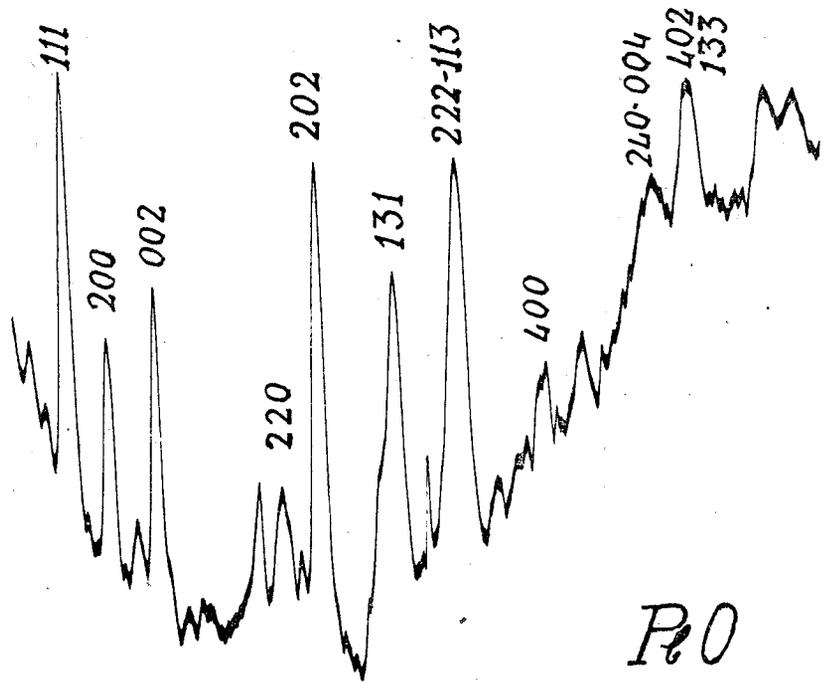


Fig. 1

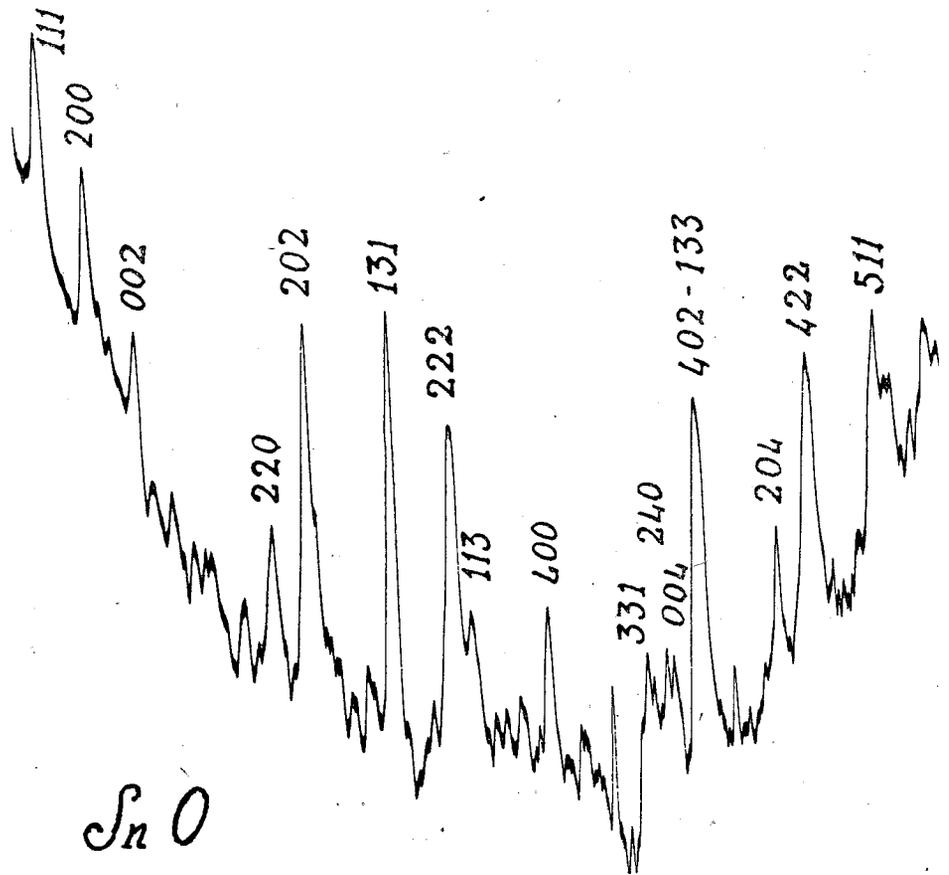


Fig. 2

feriori a 90° e le osservazioni e i calcoli delle tabelle 1 e 2, riportate in fine del lavoro, 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 da questi a. a., perciò ne omettiamo 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 $\frac{1}{25}$ 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 ammettere 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 *NaCl*) col cambiamento di assi precedentemente indicato e si passa dagli uni agli altri 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 :

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

dove u è $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{2}$ 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 pel tipo a facce centrate: si notino in particolare le linee, nella tabella del SnO : (1 0 1) — (1 1 0) — (0 0 2); (2 0 2) — (1 1 4) — 2 3 1); ed in quella del PbO : (0 0 2) — (2 0 2); (1 0 3) — (1 2 1); (2 2 0) — (3 0 1); (1 3 0) — (0 0 4). Per rendere più facilmente e rapidamente confrontabili i valori sperimentali con quelli calcolati essi sono stati riportati dando i valori 1, 1, 1 alla intensità della linea 400 (220) per entrambi gli ossidi e ciò perchè per essa si calcola uguale intensità coi diversi tipi struttura.

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 $\frac{1}{20}$ 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 tabella 3 riportata in fine e relativa ad un Laue simmetrico, sono dati per ogni faccia gli indici secondo le due rappresentazioni, l'intensità osservata, il $\sin \theta$, la distanza reticolare, la lunghezza d'onda $n\lambda$ ed il fattore di struttura S^2 per le due strutture b e c .

Non sono state calcolate nella tabella le intensità per 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 per quella 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

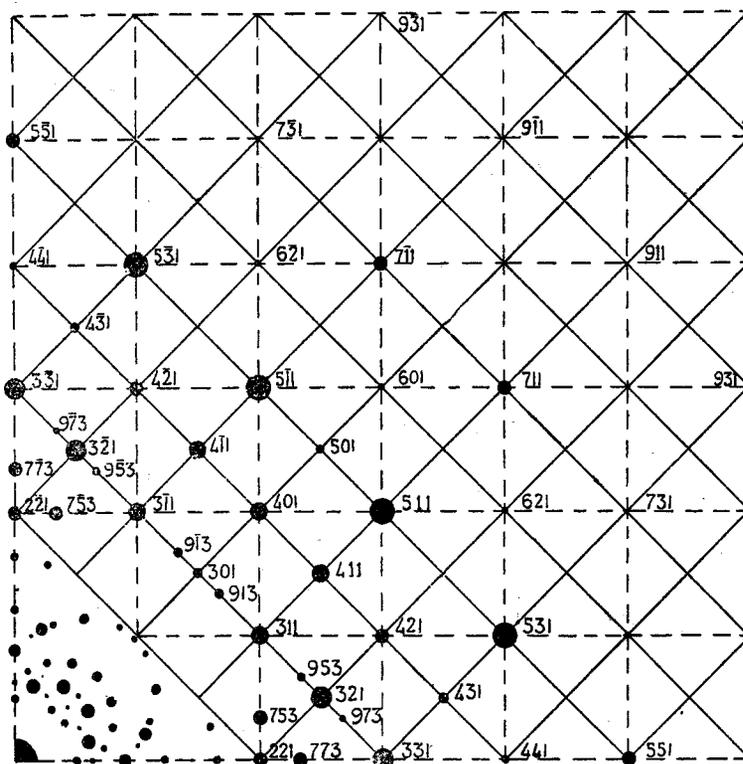


Fig. 4

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, nelle tabelle 4 e 5 riportate in fine del lavoro, le macchie per le quali il valore di λ calcolato non supera 2λ minimo e cioè circa $0,400 \text{ \AA}$.

Accanto a ciascuna faccia figura anche il $\sin \theta$, 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 per i 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 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. La ordinata letta tra il massimo osservato e la linea che raccorre i due tratti della curva, prima e dopo la macchia, fu assunta come intensità di questa. Si trovò un buon accordo fra le curve disegnate in base a diverse letture di una stessa macchia.

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 | (541) | 0,23 | 63 |
| (311) | 0,39 | 70 | (701) | 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 per i 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. 3 bis della tavola allegata in fine al lavoro.

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 supposto da D. e F., anzi dall'osservazione di alcune di esse lo spostamento apparirebbe un po' superiore a quello proposto da questi a.a.

Riguardo alla posizione degli atomi di ossigeno, non possiamo accettare la disposizione data da D. e F. Tali a.a. 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 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; 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 a 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 quelle 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 immediatamente precedente) risulta:

| $h_1 k_1 l_1$ | I | d | λ | $h_1 k_1 l_1$ | I | d | λ |
|---------------|------------|-------|-----------|---------------|-------------|-------|-----------|
| (041) | <i>mdd</i> | 0,962 | 0,35 | (241) | <i>ddd</i> | 0,864 | 0,33 |
| (401) | <i>ddd</i> | » | 0,25 | (311) | <i>mdd</i> | 1,103 | 0,39 |
| (041') | <i>mdd</i> | » | 0,38 | (311) | <i>mdd</i> | » | 0,39 |
| (421) | <i>ddd</i> | 0,864 | 0,40 | (331) | <i>ddd</i> | 0,909 | 0,40 |
| (241) | <i>ddd</i> | » | 0,37 | (511) | <i>dddd</i> | 0,760 | 0,35 |
| (421) | <i>ddd</i> | » | 0,40 | (531) | <i>dddd</i> | 0,667 | 0,26 |

Si osserva che la (311) con $d = 1,203$ e $\lambda = 0,39$ è più intensa della (041) con $d = 0,962$ e $\lambda = 0,38$ e questa a sua volta è più intensa della (331) con $d = 0,909$ e $\lambda = 0,40$, mentre questa è identica alla (421), $d = 0,864$ $\lambda = 0,40$ ed è a sua volta più intensa della (511), $d = 0,760$, $\lambda = 0,35$ e della (531), $d = 0,667$ 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 (311) e 0,70 per la (311). Le differenze sono piccole e, dato 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 seguente 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.

| $h\ k\ l$ | 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 di queste dimensioni 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 |
|------------|------|------|-------|
| <i>SnO</i> | 5,38 | 4,81 | 0,893 |
| <i>PbO</i> | 5,60 | 5,02 | 0,896 |

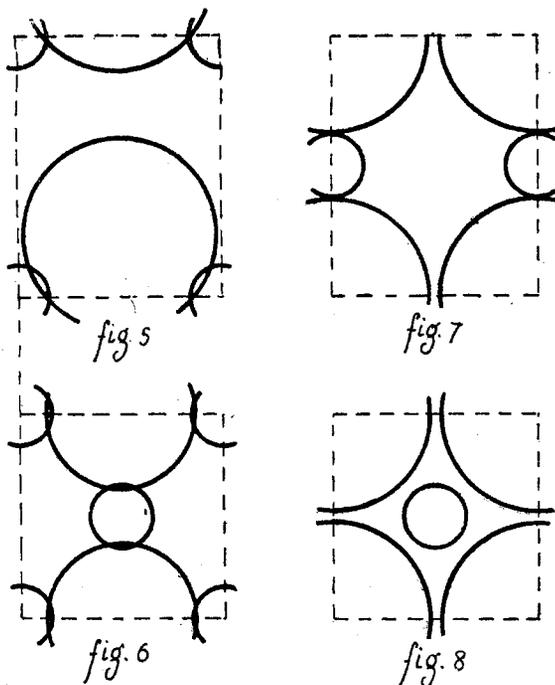
e per quella di 2 molecole:

| | a | c | c/a |
|------------|------|------|-------|
| <i>SnO</i> | 3,80 | 4,81 | 1,265 |
| <i>PbO</i> | 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 $0,23 \text{ \AA}$ ed una irrazionale utilizzazione dello spazio. Per la nostra struttura assumendo sempre i valori di Bragg, si ha invece una sovrapposizione di soli $0,04 \text{ \AA}$. Nel piano (001) secondo la nostra struttura, gli atomi non vengono neppure a contatto mentre si osserva una leggera sovrapposizione secondo D. e F. Assumendo come diametro del piombo i valori che si deducono da alcuni suoi composti (*PbS* diametro=3,90; *PbSe* diametro=3,82) si avrebbero dati 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 po-



tere 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 $3,51 \text{ \AA}$. 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 MeO , MeO_2 per metalli Mn , Sn , Pb .

| | <i>Mn</i> | <i>Sn</i> | <i>Pb</i> |
|-------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Me^{++} | 3,10 (Levi) | 3,51 (Levi e Natta) | 3,72 (Levi e Natta) |
| Me^{++++} | 2,50 (Ferrari) | 2,86 (Vegard) | 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

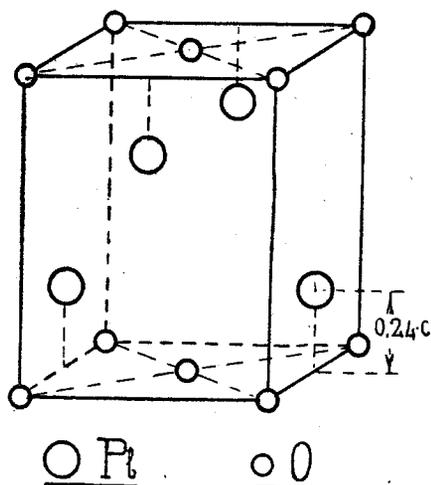


fig. 9

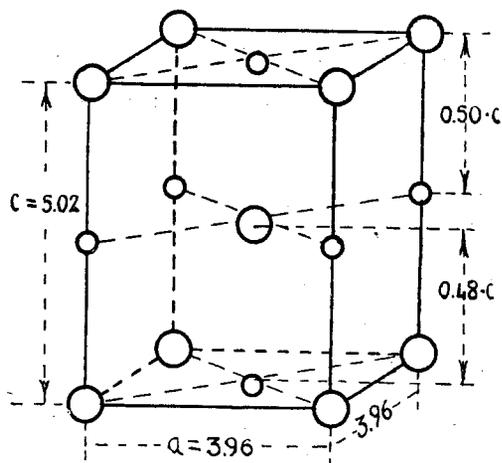


fig. 10

anche un'ottima concordanza nella grandezza di tale variazione.

Conclusioni

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

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

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

TABELLA N. 1

Pb O

| <i>h k l</i> | <i>h₁ k₁ l₁</i> | Intensità fotometrata | Intensità calcolata ¹⁾ | |
|--------------|--|--------------------------|-----------------------------------|---------------|
| | | | c) L. e N. | b) D. e F. |
| 111 | 101 | 4,1 | 7,5 | 9,9 |
| 200 | 110 | 2,3 | 4,9 | 1,9 |
| 002 | 002 | 3,2 | 1,9 | 1,1 |
| 220 | 200 _s | 1,9 | 1,8 | 1,8 |
| 202 | 112 | 4,9 | 3,9 | 4,1 |
| 131 | 121 | 3,6 | 3,6 | 4,8 |
| 222 | 202 | } 3,9 | 3,8 | 3,0 |
| 113 | 103 | | | |
| 400 | 220 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 331 | 301 | 0,9 | 0,9 | 1,2 |
| 240 | 130 | } 1,7 | 1,8 | 1,3 |
| 004 | 004 | | | |
| 402 | 222 | } 2,1 | 3,0 | 2,6 |
| 133 | 123 | | | |

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

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

è il fattore di struttura.

TABELLA N. 2

Sn O

| <i>h k l</i> | <i>h₁ k₁ l₁</i> | Intensità fotometrata | Intensità calcolata per le strutture | | |
|--------------|--|--------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| | | | <i>d)</i> | <i>e)</i> | <i>b)</i> |
| 111 | 101 | 0,78 | 5,71 | 5,80 | 8,98 |
| 200 | 110 | 0,76 | 5,19 | 5,19 | 2,22 |
| 002 | 002 | 0,55 | 2,04 | 2,01 | 0,86 |
| 220 | 200 | 0,72 | 2,30 | 2,30 | 2,30 |
| 202 | 112 | 1,76 | 4,00 | 3,96 | 3,93 |
| 131 | 121 | 1,98 | 2,61 | 2,60 | 4,13 |
| 222 | 202 | 1,68 | 2,55 | 2,52 | 1,06 |
| 113 | 103 | 0,92 | 1,06 | 1,03 | 1,64 |
| 400 | 220 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 331 | 301 | 0,84 | 0,69 | 0,69 | 1,00 |
| 004 | 004 | 0,76 | 0,40 | 0,37 | 0,38 |
| 240 | 130 | 0,88 | 1,59 | 1,59 | 0,68 |
| 402 | 222 | 1,76 | 2,83 | 2,80 | 3,54 |
| 133 | 123 | | | | |
| 204 | 114 | 0,81 | 1,39 | 1,30 | 0,55 |
| 422 | 132 | 1,37 | 2,74 | 2,69 | 2,78 |
| 511 | 231 | 1,12 | 1,16 | 1,14 | 1,81 |

TABELLA N. 3

| $h k l$ | $h_1 k_1 l_1$ | Intensità osservata | $\text{sen}\theta$ | d | $n\lambda$ 10^{-8} cm. | S^2 | |
|---------|---------------|------------------------|--------------------|-------|-----------------------------|-------|------|
| | | | | | | b) | c) |
| 301 | 332 | <i>dd</i> | 0.354 | 1.733 | 1.227 | — | — |
| 913 | 453 | <i>dd</i> | 0.351 | 0.575 | 0.408 | 2162 | 1887 |
| 311 | 242 | <i>m</i> | 0.337 | 1.667 | 1.117 | — | — |
| 953 | 273 | <i>ddd</i> | 0.308 | 0.513 | 0.317 | 2162 | 1887 |
| 321 | 152 | <i>mf</i> | 0.298 | 1.472 | 0.879 | — | — |
| 973 | 183 | <i>ddd</i> | 0.281 | 0.467 | 0.262 | 2162 | 1887 |
| 331 | 031 | <i>mf</i> | 0.257 | 1.264 | 0.650 | — | — |
| 221 | 021 | <i>md</i> | 0.392 | 1.755 | 1.436 | — | — |
| 753 | 163 | <i>md</i> | 0.387 | 0.641 | 0.496 | — | — |
| 773 | 073 | <i>md</i> | 0.322 | 0.532 | 0.342 | 2162 | 1887 |
| 401 | 221 | <i>m</i> | 0.271 | 1.337 | 0.725 | — | — |
| 411 | 352 | <i>m</i> | 0.261 | 1.299 | 0.678 | — | — |
| 421 | 131 | <i>d</i> | 0.243 | 1.233 | 0.600 | — | — |
| 431 | 172 | <i>dd</i> | 0.217 | 1.063 | 0.452 | — | — |
| 441 | 041 | <i>ddd</i> | 0.192 | 0.962 | 0.369 | 90 | 8 |
| 501 | 552 | <i>ddd</i> | 0.218 | 1.082 | 0.470 | — | — |
| 511 | 231 | <i>ff</i> | 0.213 | 1.063 | 0.454 | — | — |
| 531 | 141 | <i>ff</i> | 0.187 | 0.934 | 0.351 | 2542 | 2037 |
| 551 | 051 | <i>md</i> | 0.155 | 0.777 | 0.240 | 2542 | 2037 |
| 601 | 331 | <i>dddd</i> | 0.184 | 0.910 | 0.336 | 10 | 8 |
| 621 | 241 | <i>dddd</i> | 0.176 | 0.867 | 0.304 | 90 | 8 |
| 711 | 341 | <i>md</i> | 0.155 | 0.777 | 0.240 | 2542 | 2037 |

TABELLA N. 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 | <i>mdd</i> | 0.182 | 0.962 | 0.350 | 8 | 90 |
| 441 | 401 | <i>ddd</i> | 0.128 | 0.962 | 0.246 | 8 | 90 |
| 441 | 041 | <i>mdd</i> | 0.200 | 0.962 | 0.384 | 8 | 90 |
| 421 | 311 | <i>mdd</i> | 0.165 | 1.203 | 0.397 | 8 | 10 |
| 241 | 311 | <i>mdd</i> | 0.163 | 1.203 | 0.398 | 8 | 10 |
| 621 | 421 | <i>ddd</i> | 0.236 | 0.864 | 0.407 | 8 | 90 |
| 641 | 511 | <i>dddd</i> | 0.234 | 0.760 | 0.356 | 8 | 10 |
| 821 | 531 | <i>dddd</i> | 0.193 | 0.667 | 0.256 | 8 | 10 |
| 801 | 441 | — | 0.198 | 0.687 | 0.272 | 8 | 90 |
| 621 | 241 | <i>ddd</i> | 0.215 | 0.864 | 0.371 | 8 | 90 |
| 061 | 331 | <i>ddd</i> | 0.224 | 0.909 | 0.407 | 8 | 10 |
| 261 | 421 | <i>ddd</i> | 0.234 | 0.864 | 0.404 | 8 | 90 |
| 261 | 241 | <i>ddd</i> | 0.195 | 0.864 | 0.337 | 8 | 90 |
| 551 | 051 | <i>mf</i> | 0.226 | 0.775 | 0.350 | 2037 | 2540 |
| 531 | 411 | <i>(m)f</i> | 0.115 | 0.935 | 0.215 | 2037 | 2540 |
| 351 | 411 | <i>(m)f</i> | 0.118 | 0.935 | 0.222 | 2037 | 2540 |
| 151 | 321 | <i>fff</i> | 0.156 | 1.062 | 0.331 | 2037 | 2540 |
| 351 | 141 | <i>fff</i> | 0.180 | 0.935 | 0.363 | 2037 | 2540 |
| 551 | 501 | <i>f</i> | 0.167 | 0.775 | 0.258 | 2037 | 2540 |
| 793 | 183 | <i>dd</i> | 0.278 | 0.467 | 0.259 | 1887 | 2162 |
| 593 | 273 | <i>mdd</i> | 0.236 | 0.513 | 0.242 | 1887 | 2162 |
| 793 | 813 | <i>ddd</i> | 0.215 | 0.468 | 0.202 | 1887 | 2162 |
| 712 | 432 | <i>ddd</i> | 0.232 | 0.748 | 0.347 | 56 | 42 |
| 732 | 252 | <i>ddd</i> | 0.237 | 0.710 | 0.336 | 56 | 42 |

TABELLA N. 5

| h k l | h_1 k_1 l_1 | Intensità osservata | sen θ | d | λ 10^{-8} cm. | S^2 | |
|-------------------|-------------------------|------------------------|--------------|-------|----------------------------|-------|------|
| | | | | | | c) | b) |
| 171 | $\bar{3}41$ | f | 0.191 | 0.775 | 0.296 | 2037 | 2540 |
| 371 | $\bar{2}51$ | mf | 0.161 | 0.733 | 0.236 | 2037 | 2540 |
| $\bar{3}71$ | $\bar{5}21$ | $(m)f$ | 0.212 | 0.733 | 0.317 | 2037 | 2540 |
| 171 | $\bar{4}31$ | f | 0.207 | 0.775 | 0.321 | 2037 | 2540 |
| $\bar{5}71$ | $\bar{6}11$ | m | 0.202 | 0.639 | 0.257 | 2037 | 2540 |
| 911 | $\bar{5}41$ | md | 0.189 | 0.608 | 0.230 | 2037 | 2540 |
| $\bar{9}11$ | $\bar{4}51$ | mdd | 0.180 | 0.608 | 0.219 | 2037 | 2540 |
| 931 | $\bar{6}31$ | d | 0.190 | 0.581 | 0.221 | 2037 | 2540 |
| $\bar{7}11$ | $\bar{4}31$ | ff | 0.223 | 0.775 | 0.345 | 2037 | 2540 |
| $\bar{7}31$ | $\bar{5}21$ | mmf | 0.221 | 0.733 | 0.316 | 2037 | 2540 |
| $\bar{7}31$ | $\bar{2}51$ | 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 |
| $\bar{7}11$ | $\bar{3}41$ | f | 0.209 | 0.775 | 0.245 | 2037 | 2540 |
| $\bar{7}51$ | $\bar{1}61$ | mdd | 0.234 | 0.639 | 0.299 | 2037 | 2540 |
| $\bar{7}51$ | $\bar{6}11$ | 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 |
| $\bar{9}13$ | 543 | m | 0.280 | 0.606 | 0.239 | 1887 | 2162 |
| $\bar{9}53$ | 723 | d | 0.221 | 0.513 | 0.226 | 1887 | 2162 |
| 10 03 | 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 |

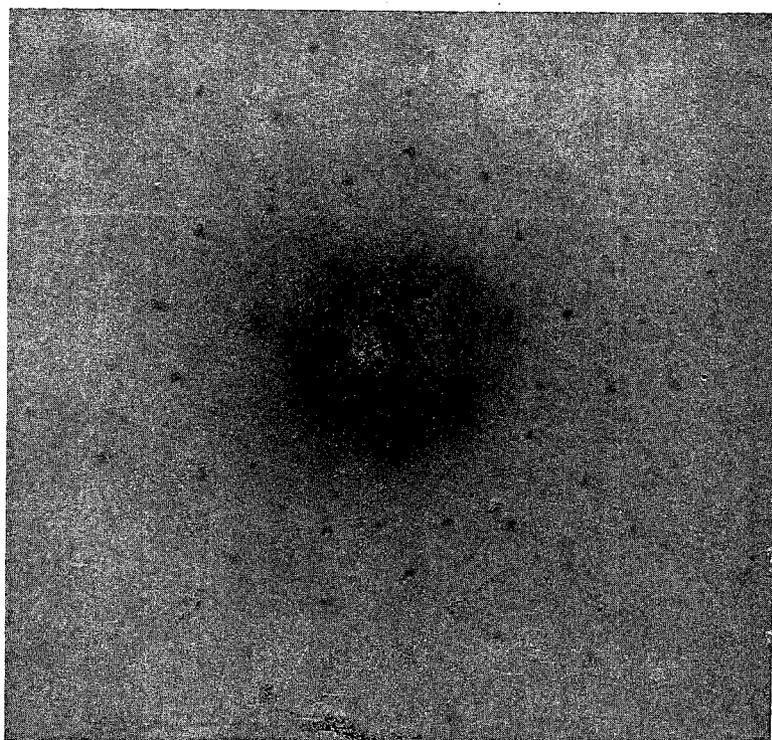


Fig. 3

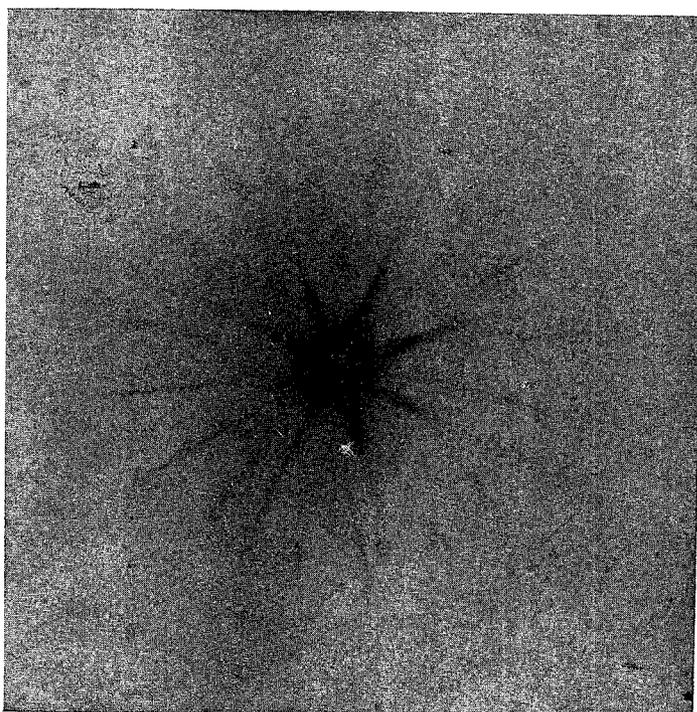


Fig. 3 bis