
Chimica. — *Antimoniati minerali di calcio (Atopite, romeite, ocre di antimonio calcifere)*⁽¹⁾. Nota di G. NATTA e M. BACCAREDDA, presentata⁽²⁾ dal Socio G. BRUNI.

Durante lo studio da noi iniziato da oltre un anno sulla struttura degli ossidi e degli acidi dell'antimonio, per risolvere certe interessanti e poco chiarite anomalie sulle strutture reticolari di questi composti, abbiamo creduto utile esaminare certi acidi antimonici minerali ed a questo scopo abbiamo raccolto e studiato diverse ocre di antimonio.

Riferiremo prossimamente in altra sede sul complesso problema della struttura degli acidi antimonici e di quelle ocre di antimonio costituite da ossidi di antimonio idrati relativamente puri. In questa Nota vogliamo solo riferire sulla struttura di alcuni antimoniati minerali di calcio, non studiati sinora, costituenti alcune ocre di antimonio, e di altri antimoniati cristallini che abbiamo esaminato a titolo di confronto.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano.

(2) Nella seduta del 21 febbraio 1932.

Riportiamo qui alcune analisi di ocre di antimonio contenenti notevoli quantità di calcio combinato. Il campione I è un'ocra di antimonio di colore giallo bruno chiaro di Villafranca-Galicia (Spagna) prodotta per alterazione di antimonite. Il II è un'ocra, giallo bruna, della China. Il III è un'ocra di Higuera-Cordoba di colore bianco grigio chiaro. Per confronto uniamo le analisi da noi eseguite di due altre ocre di antimonio praticamente esenti da calcio: (Campione IV proveniente da Szalonack Ungheria, V da Pruro Bolivia). Esse ci sono state fornite da F. Krantz di Bonn.

	I	II	III	IV	V
H ₂ O	13.15	6.92	10.42	5.53	2.41
O riducibile	16.51	18.17	15.39	18.00	19.13
Sb	46.19	48.05	44.80	68.65	68.70
Fe	1.35	10.00	0.89	0.34	0.39
Al ₂ O ₃	tr.	1.36	tr.	—	—
CaO	18.72	12.77	12.22	3.57	0.89
CO ₂	3.25	non det.	non det.	—	—
Res. Insol.	2.44	2.12	14.80	3.91	6.20
	101.61	99.39	98.52	100.00	97.62
Densità <i>d</i> =	3.50	4.25	3.66	5.15	5.79

L'analisi è stata eseguita, data l'insolubilità dei minerali negli acidi, per riduzione a 700-800° in tubo di quarzo con idrogeno del minerale preessiccato.

La quantità di calcio presente risulta nelle ocre I, II, III notevole e, data la piccola percentuale di anidride carbonica presente, si deve ritenere combinata coll'acido antimonico.

I minerali I, II, III differiscono anche come valenza dell'antimonio dalle altre ocre di antimonio (IV e V) costituite prevalentemente da Sb₂O₄ più o meno idrato, perchè si debbono ritenere costituite da antimoniati in cui l'antimonio si trova tutto (campione I e III) o per massima parte (II) sotto forma pentavalente. Detraendo dall'analisi dell'ossigeno determinato per riduzione quella parte che si può ritenere combinata col ferro risulta:

Ossigeno combinato con l'antimonio:

	I	II	III	IV	V
% trovato	15.93	13.87	14.94	17.85	18.96
% teorico per Sb ^{IV}	12.12	12.35	11.75	18.02	18.04
% teorico per Sb ^V	15.18	15.80	14.73	22.58	22.59

Si deve quindi ritenere che le ocre I, II, III siano costituite da antimonati di calcio. Astraendo dagli ossidi di ferro, di alluminio ed altre impurezze presenti e detraendo quella parte del calcio che può ritenersi combinata con l'anidride carbonica, risulterebbero per i minerali considerati composizioni comprese tra le seguenti formule: $3\text{CaO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, come risulta dalla seguente tabella nella quale sono paragonate le composizioni dedotte dall'analisi con quelle teoriche.

	Campione I	$3\text{CaO} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ $8\text{H}_2\text{O}$	Campione III	$\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ $3\text{H}_2\text{O}$
H ₂ O	14.38	15.00	12.64	12.49
O	17.42	16.67	18.11	18.43
Sb	50.49	50.80	54.41	56.24
CaO	17.71	17.53	14.84	12.84

Il campione II che presenta maggiori impurezze risulterebbe, astraendo dal ferro, di composizione intermedia a quelle dei due composti riportati.

Le ocre calcifere esaminate sono macroscopicamente amorfe, ma al microscopio appaiono microcristalline, solo leggermente birifrangenti. Le abbiamo esaminate coi raggi X col metodo delle polveri ed abbiamo paragonati i fotogrammi con quelli dei due antimonati di calcio cristallini più noti: la *atopite* e la *romeite*. Il campione di atopite proviene da Miguel Bournier, Minas Geraes (Brasile). Quelli di romeite di S. Marcel, ci sono stati gentilmente forniti dalla prof.^a Maria De Angeli e dal prof. Alberto Pelloux che vivamente ringraziamo. Un altro campione, fornitoci come romeite dalla Ditta F. Krantz di Bonn, diede fotogrammi diversi. Analizzato risultò costituito da granato manganesefero, di aspetto molto simile alla romeite ma di colore più chiaro.

TABELLA

h k l	Atopite		Romeite		Ocra Higueras		Intensità calcolata per l'atopite
	Int. oss.	d	Int. oss.	d	Int. oss.	d	
1 1 1	d	5.808	md	5.859	m	5.859	480
2 0 0	—	—	—	—	md	5.062	0
1 1 3	—	—	—	—	dd	3.073	275
2 2 2	m	2.943	dd	2.920	md	2.933	2430
2 0 3	—	—	d	2.815	—	—	0
4 0 0	d	2.535	dd	2.518	—	—	512
1 1 4	—	—	md	2.383	—	—	0
2 0 4	d	2.252	—	—	d	2.265	0
2 2 4	d	2.087	—	—	—	—	40
4 4 0	mf	1.803	mf	1.812	mf	1.803	5500
5 3 1	md	1.725	—	—	md	1.725	815
2 2 6	ff	1.538	ff	1.538	f	1.538	3800
4 4 4	mf	1.474	m	1.479	md	1.479	360
5 5 1	m	1.435	m	1.437	md	1.440	572
7 1 1							145
6 0 4	—	—	d	1.415	—	—	0
6 2 4	d	1.366	m	1.356	—	—	38
7 3 1	mf	1.331	m	1.335	m	1.336	22
5 5 3							425
8 0 0	d	1.281	m	1.283	—	—	1710
6 6 0	—	—	md	1.209	—	—	8
2 2 8							17
6 6 2	f	1.177	f	1.177	mf	1.174	2900
4 0 8	mf	1.148	f	1.147	m	1.146	835
9 1 1	m	1.127	mf	1.124	—	—	443
7 5 3							216
6 6 4	md	1.093	m	1.091	d	1.093	15
9 3 1	m	1.076	md	1.077	—	—	40
4 4 8	ff	1.047	mf	1.047	m	1.047	5280
7 7 1	md	1.030	md	1.030	—	—	29
5 5 7							240
a =	10.26 ± 0.01		10.26 ± 0.01		10.25 ± 0.02		

I fotogrammi delle polveri della romeite e della atopite risultano praticamente uguali e si ordinano nel sistema cubico. Per essi si calcola un identico lato della cella elementare di 10.26 Å. Tale valore concorda con quello determinato recentemente da F. Machatschki⁽¹⁾ per l'atopite.

Dalla letteratura⁽²⁾ la romeite sarebbe invece tetragonale con rapporto assiale di 1.0257. Pur essendo questo valore molto vicino ad 1 il metodo delle polveri dovrebbe permettere di distinguerlo. Secondo questo metodo invece la romeite risulterebbe cubica come l'atopite. L'identità tra romeite ed atopite era già stata supposta da Schaller⁽³⁾.

Anche le ocre di antimonio calcifere presentano fotogrammi quasi identici a quelli della atopite e della romeite che si ordinano pure nel sistema cubico con un lato della cella elementare di 10.25-10.26 Å. Dopo eliminazione dell'acqua per calcinazione a 750° i fotogrammi delle ocre risultano invariati sia come intensità che come posizione delle linee e si deve quindi ritenere che rimangano invariate, durante la disidratazione, le dimensioni delle celle elementari e la struttura reticolare sebbene aumenti la densità sperimentale. È da notarsi che anche l'ossido Sb_2O_4 e quello Sb_2O_5 , ed anche le ocre minerali di antimonio che corrispondono alla formula $Sb_2O_4 \cdot nH_2O$, presentano pure, come verrà esposto in altra sede più dettagliatamente, analoghe celle elementari cubiche con costanti vicinissime.

La densità degli antimoniati di calcio, calcolati in base alle densità röntgenografiche ed alle formule indicate sono raccolte nella seguente tabella. Riportiamo per la atopite⁽⁴⁾ e romeite⁽³⁾ le densità sperimentali e le formule indicate nella letteratura, per le ocre le densità da noi determinate sui minerali calcinati a 750°.

	$a =$	Formula supposta per il calcolo della densità	Numero di molecole nella cella	densità calc.	dens. sper. (per le ocre dopo calc.)
Atopite . . .	10.26	$2CaO \cdot Sb_2O_5$	8	5.32	5.03
Romeite . . .	10.26	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5$	4	4.98	4.71 - 5.07
Ocra Galicia . .	10.25	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5$	4	5.00	4.30
Ocra Cordoba . .	10.25	$CaO \cdot Sb_2O_5$	8	4.66	4.21
Ocra Cina . . .	10.25	$5CaO \cdot 4Sb_2O_5$	2	4.82	4.44

(1) F. MACHATSCHKI, «Zeitschr. für Kristall.», 73, 159 (1930).

(2) C. DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, III. B., 1^a Abt., 771 (T. Steinkopff-Dresden 1918).

(3) W. T. SCHALLER, «Journ. Wash. Ac. Sc.», 4, 359 (1914); «U. S. Geol. Surv. Bull.», 610 (1916); Dano, *System of Mineralogy*, 3^a App. 68 (1915).

(4) C. DOELTER, *Handbuch der Mineralchemie*, III, 1, 770-71; A. DAMOUR «Ann. Min.», 3, 183 (1853).

Le minori densità sperimentali apparenti delle ocre provengono oltre che dal loro stato fisico apparentemente amorfo anche dalle impurezze minerali presenti.

Per la atopite Machatschki⁽¹⁾ suppone una struttura analoga a quella del pirocloro, ma non discute detta struttura e non la conferma in base a calcoli delle intensità.

Dai fotogrammi delle polveri si nota solo la presenza di linee ad indici o tutti pari o tutti dispari (soltanto per la romeite appaiono due linee: una debole ed una medio-debole che non sono ordinabili e che potrebbero corrispondere a faccie ad indici misti, ma che si potrebbero, forse, attribuire ad impurezze del minerale).

Mancano inoltre le linee 200, 204, 600, ossia tutte le riflessioni di secondo ordine di faccie del tipo (h k o), dove h + k è dispari (solo nella atopite compare debole la 204, nella ocre di Cordoba la 200 appare media debole, nella romeite la 604 debole).

Si deve perciò concludere, astraendo dalle piccole anomalie accennate, che i minerali esaminati appartengono ad uno dei gruppi spaziali O^+ e O^7_6 .

Anche il metodo di Laue, più sensibile di quello delle polveri, ha fornito fotogrammi secondo la faccia di ottaedro perfettamente identici.

Nella tabella seguente le intensità sono state calcolate con la formula

$$I = \frac{nS^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
 dove S è il fattore di struttura, ammesso che gli atomi occupino le posizioni che soddisfano alle condizioni di simmetria dei gruppi spaziali O^+ , O^7_6 :

Sb: 16 D_3 o 16 D_3d (132-fz); Ca: 16 D_3 o 16 D_3d (137-fz);
48 O: 48 C_2 o 48 C_3v (381-fz); 8 O: 8 T o 8 Td (118-az).

Per brevità non riportiamo le coordinate dei singoli atomi; le notazioni tra parentesi corrispondono alle tabelle di H. Mark⁽²⁾.

L'accordo tra le intensità calcolate, per un valore di 0.23 per il parametro u dell'ossigeno, e quelle sperimentali è soddisfacente e conferma la struttura supposta.

È da notarsi che anche gli ossidi di antimonio Sb_2O_4 e Sb_2O_5 appartengono secondo Dehlinger⁽³⁾ allo stesso gruppo spaziale Oh^7 . Le celle elementari hanno dimensioni molto vicine, 10.21 Å, a quelle degli antimoniati da noi esaminati e contengono il doppio di atomi di antimonio. È notevole l'analogia nelle intensità.

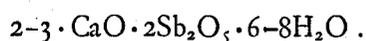
(1) F. MACHATSCHKI, loc. cit.

(2) H. MARK, *Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik*. (J. Barth. Ed.) Leipzig. 1926.

(3) U. DEHLINGER, « *Zeitschr. für Kristall.* » 66, 108 (1928).

Discuteremo in una prossima Nota più dettagliatamente la struttura degli antimoniati di calcio e le analogie strutturali tra ossidi di antimonio, acidi antimonici e antimoniati di calcio e piombo. Dai risultati qui esposti si deve ammettere che le dimensioni delle celle elementari e le posizioni dei gruppi Sb_2O_5 nel reticolo siano le stesse per i diversi antimoniati di calcio minerali, sia atopite che romeite, che ocre di antimonio calcifere. Nel reticolo così definito può variare la quantità di ossido di calcio combinato o di acqua senza che venga alterato lo scheletro dell'edificio reticolare⁽¹⁾.

RIASSUNTO. — Sono descritte alcune ocre di antimonio minerali contenenti calcio combinato. Corrispondono alla seguente formula:



Presentano reticolo cubico, un lato della cella elementare di 10.25–10.26 Å, strutture reticolari analoghe a quelle dell'atopite. La romeite appare all'esame röntgenografico col metodo delle polveri cubica come l'atopite; come quest'ultima presenta un lato della cella di 10.26 Å ed appartiene al gruppo spaziale O_h7 od O_4 .

(1) Nota aggiunta durante la correzione delle bozze. — Dopo la presentazione di questo lavoro (21 febbraio 1932) siamo venuti a conoscenza di un lavoro di O. Zedlitz, pubblicato nel frattempo («Zeitschr. f. Kristallographie», 81, 157, febbraio 1932). I risultati ivi esposti nella struttura della romeite e sulla identità di questa con l'atopite concordano con i nostri.