

19
40
68
Estratto della „Zeitschrift für Kristallographie“ (A), Bd. 85, Heft 3/4, 1933

Tetrossido di antimonio e antimoniate

Di

G. Natta e M. Baccaredda

Con 5 figure



1933

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

LEIPZIG

Z. Krist. (A)

Tetrossido di antimonio e antimoniati.

Struttura cristallina dell'antimoniato di antimonile (tetrossido di antimonio), suo isomorfismo con i piroantimoniati di piombo e di calcio ed esame röntgenografico delle ocre di antimonio (Cervantite, Stibiconite) e degli antimoniati idrati di calcio (Idroromeite) e di piombo (Bindheimite)¹).

di

G. Natta e M. Baccaredda.

(Con 5 figure.)

La struttura degli antimoniati di calcio minerali (romeite, atopite, ocre di antimonio calcifere) era già stata oggetto di un nostro precedente lavoro (1).

Abbiamo ora esteso le nostre ricerche agli antimoniati di piombo, di cui abbiamo trovato varietà minerali strettamente isomorfe con gli antimoniati di calcio.

Secondo le nostre ricerche il piroantimoniato di calcio ($Ca_2Sb_2O_7$) risulta pure isomorfo con l'antimoniato di antimonile (tetrossido di antimonio, Sb_2O_4). I due composti forniscono quasi identici fotogrammi delle polveri coi raggi X, appartengono allo stesso gruppo spaziale O_h^7 e posseggono praticamente eguali costanti reticolari.

Il tetrossido di antimonio era già stato esaminato da Dehlinger nel 1927. La struttura data da questo autore non permette però di spiegare il suo isomorfismo con l'antimoniato di calcio. Ne abbiamo perciò ripreso l'esame ed abbiamo trovato per il Sb_2O_4 una struttura reticolare, alquanto diversa da quella data da Dehlinger, che meglio si accorda coi dati sperimentali e che permette di ascrivere ad una unica classe isomorfa l'antimoniato di antimonile (Sb_2O) · Sb_2O_7 , i piroantimoniati di calcio e di piombo ($Ca_2Sb_2O_7$, $Pb_2Sb_2O_7$) ed i minerali più o meno idrati che ne derivano (atopite, romeite, bindheimite, stibiconite) e le ocre di antimonio calcifere (Idroromeite) e molto verosimilmente la monimolite.

1) Eine deutsche Zusammenfassung findet sich am Ende der Arbeit.

Minerali esaminati. — Ocre di antimonio, ocre di antimonio calcifere e antimoniati di calcio.

Già in una precedente nota abbiamo trattato dell'esame della Romeite di S. Marcel e dell'atopite di Minas Geraes (Brasile) (1). Sia dal nostro lavoro che da quello, quasi contemporaneo, di Zedlitz (2) i due minerali sono risultati identici. Noi avevamo calcolato la struttura della romeite secondo la formula ideale $Ca_2Sb_2O_7$, mentre Zedlitz attribuisce ad essa, tenuto conto della sensibile percentuale di sodio e di acqua nei minerali del Brasile, la formula ideale $(Ca, Na)_2Sb_2O_6(OH)$.

A parte ciò i risultati nostri e di Zedlitz, per quanto riguarda le costanti reticolari, il gruppo spaziale e la disposizione degli atomi nella cella elementare, concordano pienamente.

Avevamo inoltre iniziato l'esame, che ora riprendiamo, delle ocre di antimonio. Alcune di esse, in cui si erano trovate percentuali notevoli di ossido di calcio combinato, appaiono costituite da antimoniati di calcio idrati. Non ci risulta che prima di ora siano stati descritti minerali di tale costituzione, e tutte le ocre di antimonio le cui analisi sono riportate nella letteratura e che rispondono ai diversi nomi: Cervantite (Sb_2O_4), stibnite, stibiconite ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$), volgerite ($Sb_2O_5 \cdot 4 H_2O$) ecc. risulterebbero tutte esenti di calcio.

Tra le numerose ocre da noi analizzate e provenienti da località diverse, tre sono risultate fortemente calcifere:

Un campione giallo chiaro di Villafranca-Galicia (Spagna) prodotto per alterazione della antimonite e spesso in pseudomorfo con essa. Un campione di Higuera Cordoba, giallo grigio chiaro o giallo canarino, microcristallino, più compatto del precedente, frammisto a quarzo, di cui talvolta include dei cristallini minutissimi. Un minerale, fornitoci come i due precedenti dalla Ditta Krantz di Bonn, ed indicato come proveniente dalla Cina, risultò pure fortemente calcifero, ma essendo già stato citato nel nostro precedente lavoro non viene qui ulteriormente preso in considerazione perchè molto ricco in ossido ferrico (14,30%) e perchè poco omogeneo. I dati analitici, già riportati nel nostro lavoro citato, vengono espressi in tabella I detraendo il residuo insolubile ed esprimendo l'antimonio come Sb_2O_3 o come Sb_2O_5 a seconda della quantità di ossigeno data dall'analisi per riduzione. Nella stessa tabella vengono riportate le analisi di due altre ocre di antimonio, che sono quasi esenti di calcio, una proveniente da Szalonack (Ungheria) l'altra da Pruro (Bolivia).

Sia gli aspetti morfologici, sia la elevata percentuale di acqua ci

hanno indotti a considerare i minerali di Villafranca e di Higueras come esemplari di nuovi minerali, a cui attribuiamo il nome di Idroromeite.

Tabella I.
Analisi della Idroromeite, della Stibiconite e della Cervantite.

	Idroromeite di Villafranca (Galicia)	Teorico per $4CaO \cdot 2Sb_2O_5 \cdot CO_2 \cdot 3H_2O$	Idroromeite di Higueras (Cordoba)	Teorico per $CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$	Stibiconite di Szalonack (Ungheria)	Teorico per $Sb_2O_4 \cdot H_2O$	Cervantite di Pruro (Bolivia)
H_2O	13.48	13.60	12.27	12.85	5.75	5.53	2.57
Sb_2O_3	—	—	—	—	43.44	44.78	34.96
Sb_2O_5	62.90	61.08	70.01	74.67	46.42	49.69	58.66
Fe_2O_3	1.98	—	1.50	—	0.50	—	0.59
CaO	19.19	21.17	14.38	12.48	3.71	—	0.95
CO_2	3.33	4.15	tr.	—	—	—	—

Infatti i minerali differiscono dalla atopite e romeite per la percentuale di acqua che essi contengono e che si elimina totalmente solo a temperatura elevata, per gli aspetti morfologici, per le proprietà fisiche: minor durezza e minor densità; e per il modo di formazione.

	Idroromeite di Villafranca	Idroromeite di Higueras	Romeite (atopite) Minas Geraes	Romeite S. Marcel
densità	3.50	3.66	5.03	4.71
colore	bianco-giallo bruno-chiarissimo	giallo canarino	giallo-bruno seuro	rosso-giacinto giallo-onice
durezza	3.5	5	5.5—6	5.5
formula	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5 \cdot 8H_2O$	$CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$	$2CaO \cdot Sb_2O_5$	$3CaO \cdot 2Sb_2O_5$

Le curve della fig. 1 danno le isobare di disidratazione in funzione della temperatura della Idroromeite, del pentossido di antimonio idrato artificiale, invecchiato per oltre sei anni, e della Stibiconite sotto una tensione del vapor d'acqua pari a 17 mm. di mercurio.

La presenza di anidride carbonica nella Idroromeite (antimoniato idrato di calcio) trova un riscontro nella presenza di anidride carbonica nella bindheimite (antimoniato idrato di piombo). Si tratta però nel caso della Idroromeite di quantità molto piccole corrispondenti a 0,4 molecole per molecola $2CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$. Si può però ritenere che la presenza di anidride carbonica sia dovuta ad impurezze meccaniche di carbonato di calcio, perchè il minerale trattato con acido acetico al

50% perde il 6,08% in peso, corrispondente appunto all'incirca al carbonato di calcio che si calcolerebbe dal CO_2 presente.

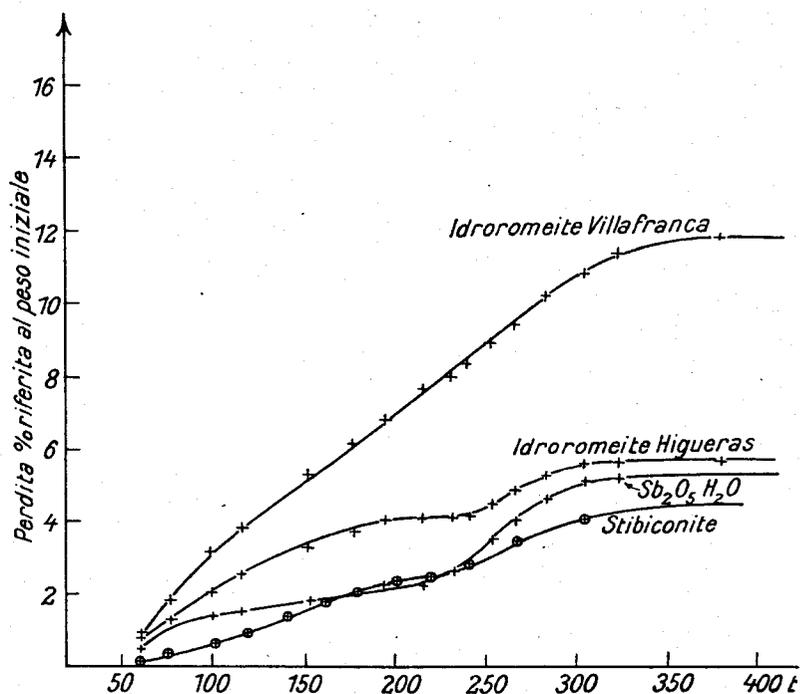


Fig. 1. Isobare di disidratazione della idroromeite, della stibiconite e del $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ artificiale, sotto la tensione di vapor d'acqua di 17 mm. di mercurio.

Se si astrae dalla presenza dell'anidride carbonica e dell'ossido ferrico e se si detrae dalla quantità di ossido di calcio presente nel minerale quanto può essere combinato con l'anidride carbonica la composizione che risulta si avvicinerrebbe a quella del composto $3CaO \cdot 2Sb_2O_5 \cdot 8H_2O$:

	Idroromeite	$3CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 8H_2O$
H_2O	14.38	15.00
Sb_2O_5	67.91	67.47
CaO	17.71	17.53

Per calcinazione le ocre di antimonio perdono l'acqua e l'anidride carbonica, senza che i fotogrammi delle polveri varino sensibilmente.

E' interessante notare che negli antimonati di calcio idrati (Idroromeite) ed in quelli di piombo (Bindheimite) tutto l'antimonio si trova sotto forma pentavalente mentre nelle ocre da noi esaminate esenti da calcio e di piombo, parte dell'antimonio è trivalente e parte è pentavalente. L'ocra di Szalonack (Ungheria) da noi esaminata presenta una composizione vicinissima a quella che risulta per la formula $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ e si deve quindi ritenere sia della stibiconite.

L'esame röntgenografico, come vedremo in seguito, più che l'analisi chimica, ha permesso di distinguere l'ocra di Pruro (Bolivia) dalla stibiconite. Infatti l'ocra di Pruro, oltre che essere più povera di acqua, presenta, a differenza di quella di Szalonack, una bassa simmetria e si deve ritenere che corrisponda alla Cervantite della Toscana, che era stata descritta come rombica.

Antimoniati di piombo.

Nella letteratura si trovano descritti diversi antimoniati di piombo minerali: la monimolite, $2 PbO \cdot Sb_2O_5$, cubica, molto rara, e la bindheimite, indicata come amorfa, di costituzione non ben definita compresa tra $3 PbO \cdot Sb_2O_5$ e $PbO \cdot Sb_2O_5$. Sono noti inoltre alcuni cloroantimoniati minerali, la nadorite e l'ocrolite, rombici, dei quali non ci occupiamo nel presente lavoro.

Non avendo potuto rintracciare campioni di monimolite (minerale molto raro) ci siamo limitati allo studio delle bindheimite, minerali di costituzione variabilissima, che all'esame röntgenografico non sono risultati amorfi come appare nella letteratura, ma cristallini e ad alta simmetria.

Oltre ad una serie di bindheimite avute in parte dal Prof. Lincio, che vivamente ringraziamo, ed in parte dalla Ditta Krantz di Bonn, abbiamo esaminato alcuni minerali (campione I e II) raccolti personalmente da uno di noi (G. Natta) in alcune miniere delle Valli Bergamasche.

Tabella II.

Analisi delle Bindheimite di Camerata Cornello e di Gorno.

	Bindheimite di Camerata Cornello	Bindheimite di Oneta (Gorno)
H_2O	3.86%	3.00%
O riducibile	11.52	11.49
Sb.	27.93	22.20
Pb	38.08	48.10
Cu	3.00	1.75
Fe.	1.38	3.38
Al_2O_3	1.16	tr.
Mn	—	1.07
CaO	4.49	tr.
CO_2	3.83	5.36
residuo ins.	3.62	3.65
	98.87%	100.00%
Densità sper.	5.45	5.13
Densità dopo calcinazione a 700°	6.36	6.84

La bindheimite, indicata come campione I, proviene dalla miniera di calamina e fluorite di Camerata Cornello (Val Brembana) dove si trova in noduli talvolta di qualche centimetro di spessore, di aspetto ocraceo e di colore giallo più o meno intenso, talvolta leggermente verdognolo, nella fluorite, spesso in pseudomorfosi con la bournonite dalla quale proviene per alterazione.

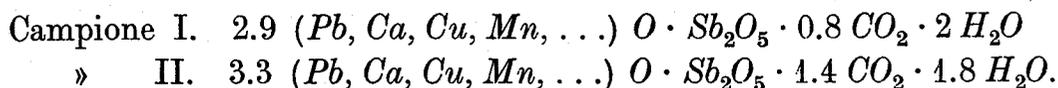
Non ci risulta che la presenza di bournonite e di bindheimite sia stata prima di ora descritta nelle miniere bergamasche. Abbiamo saputo da comunicazione privata durante il corso del presente lavoro che i Proff. Artini e De Angeli avevano già precedentemente rilevato la presenza di bournonite nella miniera di Camerata Cornello, ma non ci risulta che ciò sia stato pubblicato.

La miniera di Camerata Cornello, poco nota, differisce notevolmente dalle altre miniere delle Valli bergamasche perchè è caratterizzata da un potente banco di fluorite che attraversa il calcare metallifero. Tale banco di fluorite abbastanza pura è spesso mineralizzato da solfuri e solfosali: galena, blenda, bournonite, pirite, greenockite, dalla cui alterazione provengono la calamina, la smithsonite, talvolta fortemente cuprifera, i noduli di bindheimite e le venette di auricalcite e di linarite più rare.

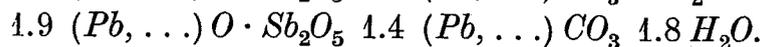
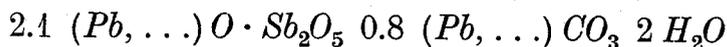
La bindheimite indicata come campione II, proviene invece dalle miniere della Vieille Montagne di Oneta (Gorno) nella Valle Seriana, dove non ci risulta sia stata mai, prima di ora, ritrovata. Sebbene il campione bianco giallognolo di cui è riportata l'analisi nella tabella II non sia molto ricco in rame, la maggior parte degli altri campioni ritrovati nella stessa località sono risultati più ricchi in rame di quelli della Val Brembana e presentano un colore più o meno verdognolo. Si trovano in noduli irregolari aventi dimensioni anche di parecchi centimetri, in alcune calamine cavernose delle miniere sopra Oneta incluse nello scuro calcare metallifero. Anche qui la bindheimite proviene dalla alterazione della bournonite, di cui però si sono potuti trovare solo pochi brutti esemplari, essendo per lo più quest'ultima quasi completamente alterata.

L'analisi dei minerali, che al microscopio apparivano sufficientemente omogenei, non birifrangenti ed in aggregati cristallini estremamente minuti, ha fornito i risultati espressi nella tabella II. Nel campione I l'ossigeno è stato determinato direttamente dall'acqua formata per riduzione con idrogeno in tubo di quarzo del minerale seccato a 500°. Nel campione II l'ossigeno è determinato per differenza. L'analisi è stata eseguita sempre sul minerale ridotto in corrente di idrogeno data l'insolubilità del minerale negli ordinari solventi.

Supponendo che i cationi bivalenti siano tra loro in miscela isomorfa, come si può dedurre dalla maggiore percentuale di calcio nel minerale più povero in piombo e come verrà in seguito dimostrato dalla variazione della costante reticolare con la composizione, risultano dai precedenti dati analitici i seguenti rapporti tra i vari componenti.



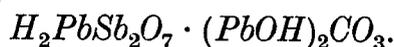
Se si suppone momentaneamente che l'anidride carbonica sia combinata soltanto con un numero equivalente di ossidi bivalenti risulta rispettivamente:



Dette formule si possono semplificare nella presente:



od in questa:



Per trattamento con acido nitrico ed anche con acido acetico diluito l'anidride carbonica si sviluppa totalmente e si discioglie il rame presente ed una parte del piombo, corrispondente alla quantità che potrebbe essere combinata con l'anidride carbonica, supposto che tutto sia presente come carbonato neutro. Infatti con acido acetico al 50% si è disciolto il 24.20% di piombo sul 48.10% presente nella bindheimite di Gorno. La quantità calcolata dall'anidride carbonica risulterebbe 25.20%.

Si dovrebbe perciò ritenere, malgrado l'apparente omogeneità microscopica, che il minerale sia costituito da una miscela intima di piroantimoniato e di carbonato di piombo. Vedremo in seguito che questa ipotesi non contrasta con i dati dell'analisi röntgenografica.

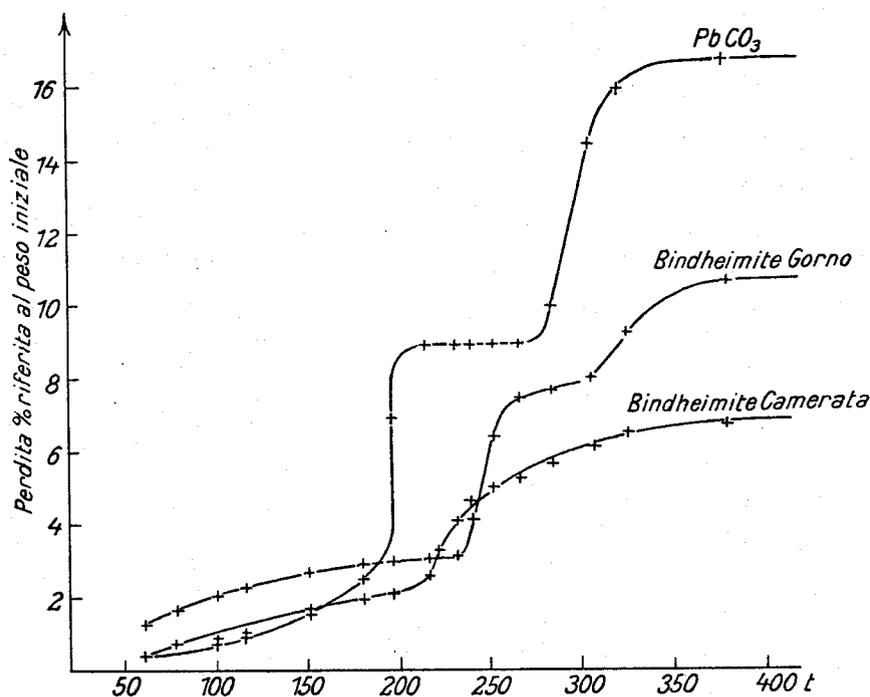


Fig. 2. Isobare di decomposizione della bindheimite e del $PbCO_3$, sotto la tensione di vapor d'acqua di 17 mm. di mercurio.

Anche le isobare di decomposizione rappresentate in fig. 2, dove è pure rappresentata la corrispondente curva del carbonato di piombo artificiale, presentano, a parte un piccolo ritardo nell'inizio della decomposizione, un andamento perfettamente analogo, soprattutto per la bindheimite di Gorno più ricca in anidride carbonica.

Sono state inoltre esaminate le seguenti bindheimiti: Campione III, Nuova Galles del Sud; IV, Endellion (Cornovaglia); V, Nertschinsk (Siberia); VI, Arabia District (Nevada, U.S.A.); VII, Serrada (Spagna); VIII, Isola Siphnos (Cicliadi).

Tra le bindheimiti di queste località dalla letteratura risultano analizzate soltanto quelle di Nertschinsk, di Nevada e di Cornovaglia (3). Riportiamo le analisi di quelle indicate nella letteratura, che confrontiamo con quelle da noi analizzate, di Camerata Cornello e di Gorno, che esprimiamo qui come ossidi:

	Camerata Cornello	Gorno	Cornovaglia		Nertschinsk	Nevada
<i>PbO</i>	41.02	51.80	47.04	40.73	61.83	40.89
<i>CuO</i>	3.75	2.20	—	—	—	—
<i>CaO</i>	4.49	tr.	—	—	—	—
<i>MnO</i>	—	1.38	—	—	—	—
<i>Sb₂O₅</i>	34.85	27.59	42.22	47.36	31.71	51.94
<i>Fe₂O₃</i>	1.97	4.84	—	—	—	0.60
<i>Al₂O₃</i>	1.16	—	—	—	—	—
<i>CO₂</i>	3.83	5.36	—	—	—	—
<i>SiO₂</i> e res. ins.	3.62	3.65	—	—	—	1.66
<i>H₂O</i>	3.86	3.00	11.20	11.91	6.46	4.58
	98.55	99.82	100.00	100.00	100.00	99.67

I minerali della Siberia, Nevada, e della Cornovaglia sarebbero, secondo la letteratura, prive di anidride carbonica, a differenza delle bindheimiti, da noi esaminate, delle Valli bergamasche.

La composizione di questi minerali varia notevolmente. Si può attribuire ad essi formule che stanno tra 2,8 *PbO* · *Sb₂O₅* quale il minerale della Siberia, a 1,1 *PbO* · *Sb₂O₅*, quale quello della Nevada, ossia compreso tra l'ortoantimoniato ed il metaantimoniato di piombo o meglio, tenendo conto dell'acqua sempre presente, tra l'ortoantimoniato tribasico e quello monobasico.

Malgrado questa notevole differenza di composizione tutti questi minerali forniscono all'esame röntgenografico analoghi fotogrammi, di notevole chiarezza, dimostrando, come ora vedremo, che tutti sono

costituiti prevalentemente da cristalli aventi identica struttura reticolare, e che quindi, malgrado l'aspetto macroscopicamente e microscopicamente amorfo, corrispondono a varietà di uno stesso tipico minerale cristallino.

Struttura del tetrossido di antimonio.

La struttura della senarmontite (Sb_2O_3) era già stata studiata coi metodi röntgenografici da Bozorth nel 1924 (4), mentre gli altri ossidi di antimonio ed in particolare il tetrossido furono esaminati solo più tardi da Dehlinger (5). Questo autore giunse alla conclusione che gli ossidi Sb_2O_4 , Sb_6O_{13} , Sb_2O_5 presentano strutture molto simili tra loro, posseggono tutti praticamente le stesse costanti reticolari e gli ultimi due differirebbero dal primo soltanto perchè ulteriori atomi di ossigeno occuperebbero nel reticolo posizioni libere.

Sorprendenti appaiono inoltre le analogie tra Sb_2O_3 ed Sb_2O_4 appartenenti entrambi allo stesso gruppo spaziale e la contrazione della cella elementare e quindi del volume molecolare che accompagna l'ossidazione del triossido a tetrossido. Considerando gli ossidi di antimonio come composti ionici si potrebbe attribuire questa contrazione di volume ad una notevole diminuzione del diametro dell'ione metallico nel passaggio in parte da trivalente a pentavalente.

La struttura proposta da Dehlinger per il Sb_2O_4 porta però ad ammettere l'equivalenza degli atomi di antimonio, che contrasta dal punto di vista chimico con le proprietà degli ossidi di antimonio. Non si conosce infatti un ione antimonio tetravalente e i due ossidi intermedi tra il triossido ed il pentossido devono ritenersi come degli ossidi salini. Il tetrossido Sb_2O_4 che possiamo scrivere $Sb_4O_8 = Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ equivale ad un composto molecolare tra una molecola di triossido ed una di pentossido, mentre l'ossido Sb_6O_{13} , la cui esistenza è pure considerata indiscussa in base alle curve di decomposizione, si deve ritenere un composto $Sb_2O_3 \cdot 2 Sb_2O_5$ tra due molecole di Sb_2O_5 ed una di Sb_2O_3 .

Come nella magnetite e nell'ossido salino di cobalto gli atomi di ferro bivalente e trivalente posseggono nel reticolo posizioni distinte, lo stesso dovrebbe verificarsi per il tetrossido di antimonio.

In seguito a tali considerazioni ed in base alla identità di costanti reticolari tra tetrossido di antimonio (10.24 Å) e piroantimoniato di calcio (atopite 10.26 Å), abbiamo ritenuto utile riprendere l'esame del tetrossido per vedere se era possibile trovare una struttura che meglio rispondesse ai suoi caratteri chimici ed alla sua analogia geometrica con il piroantimoniato di calcio.

Noi abbiamo esaminato coi raggi X col metodo delle polveri del Sb_2O_4 preparato per calcinazione a 800° dell'anidride antimonica «Kahl-

Tabella III.
Calcolo dei fotogrammi del Tetrossido d'Antimonio e della Stibiconite.

K	hkl	Tetrossido artificiale			Stibiconite			Intensità calcolata	
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	Dehlinger	Natta-Baccaredda
α	111	5.610	9.72	md	5.303	9.24	d	n. c.	176
α	220	—	—	—	4.715	9.43	md	300	43
β	400	2.500	10.00	d	—	—	—	—	—
α	222	2.882	9.99	mf	2.884	10.00	f	3200	3480
α	400	2.510	10.04	d	—	—	—	2244	1325
α	204	2.251	10.07	d	2.252	10.08	m	0	0
α	224	—	—	—	2.063	10.12	m	40	0
α	{ 511 333	—	—	—	1.939	10.07	md	{ 264 800	{ 840 246
		—	—	—					
β	440	1.808	10.16	dd	—	—	—	—	—
β	531	—	—	—	1.718	10.15	md	—	—
α	440	1.791	10.11	f	1.792	10.13	mf	6170	4140
α	531	1.722	10.18	md	1.718	10.15	m	240	438
β	444	—	—	—	1.463	10.13	md	—	—
α	226	1.533	10.17	ff	1.536	10.19	mf	8880	4450
α	444	1.467	10.15	md	1.472	10.20	mf	1730	1100
α	{ 551 711	1.424	10.15	md	1.424	10.15	f	{ 2880 1920	{ 566 384
α	246	—	—	—	1.364	10.20	md	720	1025
α	{ 553 731	1.329	10.21	m	1.327	10.20	md	{ 1200 3610	{ 438 688
α	800	1.276	10.21	m	—	—	—	1760	1550
α	802	—	—	—	1.225	10.18	d	0	0
α	266	1.171	10.22	f	1.174	10.22	md	8160	4140
α	408	1.144	10.23	mf	1.140	10.20	md	8500	2570
α	{ 911 753	1.121	10.22	d	1.119	10.19	m	n. c.	{ 431 681
α	664	1.087	10.20	dd	—	—	—	n. c.	410
α	931	1.072	10.22	dd	—	—	—	n. c.	383
α	448	1.046	10.25	mf	1.045	10.23	m	10300	4960
α	{ 771 557	1.030	10.24	d	1.031	10.25	md	n. c.	{ 722 64

baum». Il fotogramma ottenuto con anticatodo di ferro (vedi tabella III) si ordina nel sistema cubico e per la cella elementare si calcola un lato di 10.24 \AA , valore concordante con quello di Dehlinger (10.22 \AA). Nelle

tabelle in cui sono riportati i calcoli dei fotogrammi delle polveri non è stata introdotta la correzione per il diametro del preparato. Si è perciò ammessa come costante reticolare quella che risulta come limite dai valori medi sperimentali per angoli θ di riflessione tendenti a 180° . Come risulta dalla tabella, mancano tutte le linee ad indici misti e mancano pure o sono debolissime le riflessioni di secondo ordine delle faccie ad indici $(hk0)$ dove $h + k$ è dispari.

Si deve concludere da ciò, come ha giustamente supposto Dehlinger, che il composto Sb_2O_4 appartiene al gruppo spaziale O_h^7 (od O_4).

Ammettendo l'equivalenza di tutti gli atomi di antimonio si giungerebbe naturalmente alla ipotesi di struttura di Dehlinger. Se si osservano però i valori delle intensità delle singole riflessioni calcolati in base a questa ipotesi e si confrontano con quelle sperimentali si trovano degli accordi non troppo soddisfacenti.

Nella penultima colonna della tabella III, sono appunto calcolate le intensità moltiplicando i valori del fattore di struttura dati da Dehlinger per il numero dei piani cooperanti e dividendo per la radice quadrata della somma dei quadrati degli indici. Le anomalie principali sono: La piccola differenza tra le intensità calcolate per la (222) mf. e la (400) d.; la troppo piccola intensità calcolata della (531) m.; la maggior intensità, della (840) mf. rispetto alla (266) f.; la intensità troppo forte della (333) —(511) che è estremamente debole nei fotogrammi. ecc.

Noi abbiamo potuto ottenere migliori accordi tra intensità teoriche ed intensità calcolate facendo una diversa ipotesi di struttura.

Abbiamo ammesso per il composto Sb_2O_4 una struttura ionica ed abbiamo supposto che soltanto gli ioni antimonio pentavalente siano tra loro equivalenti ed analogamente lo siano tra loro gli ioni antimonio trivalenti. Analogamente a Dehlinger adottiamo per i tre primi atomi di ossigeno del Sb_2O_4 la stessa posizione ammessa da Bozorth e Dehlinger per la senarmonite, mentre per il quarto atomo di ossigeno abbiamo supposto la posizione $8 T_a$.

Risulta così:

$$\begin{array}{ll}
 16 Sb^{III} & 16 D_{3d} \text{ o } 16 D_3: \\
 & \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \text{ ecc.} \\
 16 Sb^V & 16 D_{3d} \text{ o } 16 D_3: \\
 & \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8}, \text{ ecc.} \\
 48 O'' & 48 C_2 \text{ o } 48 C_{2v}: \\
 & u \ 0 \ 0, \frac{1}{4} + u \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}, \text{ ecc.}
 \end{array}$$

$$8 O'' \quad 8 T \text{ o } 8 T_d:$$

$$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \text{ ecc.}$$

$$8 O'' \quad 8 T \text{ o } 8 T_d:$$

$$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, \text{ ecc.}$$

Tali coordinate corrispondono a quelle della atopite ($Ca_2Sb_2O_7$) quando si sostituisce l'antimonio trivalente al calcio. Esistono in più 8 atomi di ossigeno che occupano le posizioni $8 T_d$ che risultano ancora libere nel reticolo. Per confermare questa ipotesi abbiamo calcolato le intensità con la formula solita:

$$I = \frac{n S^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

dove S è il fattore di struttura ed n è il numero di piani cooperanti. Si è supposto, a differenza di Dehlinger, che il Sb_2O_4 sia un composto ionico e si è tenuto perciò il potere dispersivo di Sb^{III} eguale a 48, quello di Sb^V eguale a 46 e quello dell'ione ossigeno bivalente eguale a 10.

L'accordo tra intensità calcolate ed intensità sperimentali è buono e migliore di quello che si osserva per la struttura data da Dehlinger, per valori di u di 0.23—0.24. Nell'ultima colonna della tabella III sono raccolte le intensità calcolate per $u = 0.23$.

Anche l'utilizzazione dello spazio reticolare risulta migliore. Ammessa la tangenza degli ioni metallici con gli atomi di ossigeno appare maggiore il diametro dell'ione Sb^{III} di quello dell'ione Sb^V (vedi figura 4), come era prevedibile. Questo fatto viene ad essere una ulteriore conferma alla nostra ipotesi.

Sulla struttura degli ossidi superiori di antimonio Sb_6O_{13} e Sb_2O_5 tratteremo in una prossima nota, essendo un argomento che esorbita dal presente lavoro.

Esame röntgenografico delle ocre di antimonio (Stibiconite, cervantite), e delle ocre di antimonio calcifere (Idroromeite).

I fotogrammi con il metodo delle polveri di ocre minerali hanno permesso di confermare che esistono due modificazioni minerali del composto Sb_2O_4 .

Infatti la stibiconite di Szalonack (Ungheria), che abbiamo visto corrispondere alla formula $Sb_2O_4 \cdot H_2O$, ha fornito un fotogramma quasi identico a quello del tetrossido di antimonio artificiale pur contenendo una molecola di acqua combinata. I fotogrammi rimangono invariati se si elimina l'acqua per calcinazione. Si notano è vero alcune linee deboli o medie in più che nel Sb_2O_4 artificiale, come la presenza della

linea (220) md.; (224) media; (204) m.; (333)—(511) md.; (246) md.; (802) d., che non compaiono e sono debolissime nel Sb_2O_4 , ma tutte le linee, anche queste ultime, si ordinano per la stessa ipotesi di struttura cubica per una cella di 10.24 Å come per il tetrossido artificiale. Si deve perciò ritenere che la introduzione della nuova molecola di acqua porti tutto al più solo ad una lieve variazione dei parametri od a una leggermente diversa disposizione degli atomi di ossigeno tali da giustificare qualche piccola variazione dei fattori di struttura.

I risultati dell'esame röntgenografico della stibiconite sono raccolti nella tabella III dove vengono paragonati con quelli del Sb_2O_4 artificiale.

Il lato della cella risulta $a = 10.24$ Å. La densità sperimentale risulta molto più piccola della densità calcolata per il prodotto idrato, ed aumenta per calcinazione. Ciò farebbe supporre che l'acqua non è combinata in modo tale da penetrare nell'interno del reticolo ma solo assorbita per capillarità come è confermato dalla isobara di disidratazione (fig. 1).

La stibiconite possiede perciò la stessa struttura reticolare del tetrossido di antimonio artificiale.

Al contrario della stibiconite, l'ocra di Pruro (Bolivia) presenta bassa simmetria. I fotogrammi ricchissimi di linee non si riescono ad ordinare sui diagrammi di Hull. Riteniamo perciò che detta ocra, essendo anche più povera di acqua, corrisponda al minerale Cervantite, al quale si avvicina maggiormente anche come composizione chimica. Già Bechi (6) aveva supposto che la Cervantite di Pereto (Toscana) fosse a bassa simmetria e probabilmente rombica. Non si hanno però altri lavori su questo minerale, la cui bassa simmetria verrebbe ora confermata dall'esame röntgenografico, che dimostrerebbe così il dimorfismo del tetrossido di antimonio.

Le ocre di antimonio calcifere (Idroromeite) hanno fornito tutte fotogrammi delle polveri che si ordinano nel sistema cubico per un lato della cella elementare compreso tra 10.25 e 10.26 Å, vicinissimo perciò a quello del tetrossido di antimonio e degli antimoniati di calcio anidri (romeite, atopite). Per calcinazione dei minerali i fotogrammi rimangono praticamente invariati.

Salvo qualche lieve differenza nell'intensità di alcune linee i fotogrammi col metodo delle polveri non differiscono da quelli del tetrossido di antimonio.

La omogeneità dei minerali, che risulta dall'esame microscopico e dal comportamento chimico, dimostra che l'ossido di calcio è chimicamente combinato con l'ossido di antimonio. Le proprietà fisiche e morfo-

logiche e tra l'altro il minor contenuto in ossido di calcio dell'ocra di Higueras dimostrano che le ocre calcifere differiscono dalla atopite (Romeite).

Le intensità delle linee nei fotogrammi della ocra di Higueras sono praticamente intermedie tra quelle del tetrossido di antimonio e quelle della atopite. Se ci limitiamo per ora allo studio della struttura dei

Tabella IV.

Calcolo dei fotogrammi della Idroromeite e dell'Atopite.

K	hkl	Idroromeite di Villafranca			Idroromeite di Higueras			Atopite			Intensità calcolata
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	
a	111	5,808	10.06	md	5.859	10.15	m	5.808	10.06	d	480
a	113	—	—	—	3.073	10.19	dd	—	—	—	275
a	222	—	—	—	2.933	10.17	md	2.943	10.19	md	2430
a	400	2.535	10.07	dd	—	—	—	2.535	10.07	d	512
a	204	2.248	10.05	d	2.265	10.13	d	2.252	10.07	d	0
a	224	2.078	10.17	d	—	—	—	2.087	10.22	d	40
β	440	—	—	—	1.794	10.14	d	1.808	10.22	md	—
a	{ 115 333	1.958	10.18	md	—	—	—	—	—	—	{ 240 570
a	440	1.794	10.15	mf	1.803	10.18	mf	1.803	10.18	mf	5500
a	531	1.717	10.15	md	1.725	10.20	md	1.725	10.20	md	815
β	226	—	—	—	—	—	—	1.535	10.18	d	—
β	444	1.469	10.17	md	—	—	—	—	—	—	—
a	226	1.538	10.20	f	1.538	10.20	mf	1.538	10.20	f	3800
a	444	1.479	10.24	m	1.479	10.24	md	1.474	10.20	mf	360
a	{ 551 711	1.435	10.24	md	1.440	10.27	md	1.435	10.24	m	{ 572 145
a	642	—	—	—	—	—	—	1.366	10.25	d	38
a	{ 553 731	1.329	10.20	dd	1.336	10.25	m	1.331	10.21	mf	{ 425 22
a	266	—	—	—	—	—	—	1.178	10.26	dd	—
a	800	—	—	—	—	—	—	1.281	10.25	d	1710
β	408	—	—	—	1.146	10.25	md	1.147	10.26	d	—
a	266	1.175	10.24	m	1.174	10.23	mf	1.177	10.26	f	2900
a	408	1.146	10.25	mf	1.146	10.25	m	1.148	10.26	m	835
a	{ 911 753	—	—	—	—	—	—	1.127	10.26	m	{ 443 216
a	664	—	—	—	1.093	10.25	d	1.093	10.25	md	15
a	931	—	—	—	—	—	—	1.076	10.25	m	40
a	448	1.047	10.25	m	1.047	10.25	m	1.047	10.25	ff	5280
a	{ 771 557	—	—	—	—	—	—	1.030	10.25	md	{ 29 240

minerali calcinati noi troviamo per la idroromeite di Galicia dopo eliminazione dell'acqua e dell'anidride carbonica, una composizione $2 CaO \cdot Sb_2O_5$ che, a parte la assenza di metalli alcalini e di fluoro, concorda con quella della atopite.

Per l'ocra di Higueras risulta invece una composizione dopo calcinazione corrispondente circa alla formula $CaO \cdot Sb_2O_5$. Nella tabella IV sono raccolti i risultati dell'esame di fotogrammi delle due ocre e sono paragonati con quelli delle atopite. Le intensità sono calcolate per una cella contenente 8 molecole $2 CaO Sb_2O_5$ e per la stessa ipotesi di struttura ammessa per la atopite. Si è tenuto il potere dispersivo dell'ione Sb^V eguale a 46, quello del Ca^{++} eguale a 18 e dell'ossigeno eguale a 10. A parte l'esistenza di qualche debole linea a cui dovrebbe invece corrispondere un fattore di struttura eguale a zero, l'accordo tra intensità osservate e calcolate è soddisfacente.

Si può giustificare la presenza di questi deboli linee, per cui tanto per la struttura del $Ca_2Sb_2O_7$ quanto per quella del Sb_2O_4 il fattore di struttura è eguale a zero, ammettendo che le altre ocre di antimonio calcifere siano, almeno allo stato calcinato delle soluzioni solide tra i composti isomorfi Sb_2O_4 e $Ca_2Sb_2O_7$.

Una redistribuzione regolare secondo le ipotesi di Tammann dei diversi atomi isomorfi nelle soluzioni solide può giustificare la formazione di sovrastrutture che corrispondono alle stesse costanti reticolari ed in grosso modo allo stesso tipo di struttura reticolare, ma che possono dar luogo a riflessioni deboli soprannumerarie.

Analisi röntgenografica delle bindheimiti.

Tutte le bindheimiti studiate sono state esaminate coi raggi X col metodo delle polveri, con anticatodo di ferro. Hanno fornito tutte fotogrammi quasi identici, ordinabili tutti per una ipotesi di struttura cubica per un lato della cella elementare di 5.18—5.22 Å o di un suo multiplo.

Le bindheimiti di Camerata Cornello e quella della Nuova Galles del Sud presentano poche linee (3 la prima, 1 la seconda), per lo più deboli o debolissime, che si ordinano solo per una cella di lato doppio (10.37 e 10.44 Å rispettivamente). Tutte le altre linee sono praticamente identiche come posizione ed intensità a quelle delle altre bindheimiti.

I fotogrammi della bindheimite di Gorno e di Camerata Cornello forniscono dei fotogrammi poco nitidi, con un notevole annerimento diffuso. Esso è dovuto alla presenza di sostanze amorfe e verosimilmente

alla presenza di carbonato di piombo. Si hanno infatti fotogrammi più nitidi dopo trattamento con acido nitrico od acetico, che, come si detto precedentemente, non intaccano l'antimoniato di piombo, mentre disciolgono il carbonato.

Tabella V.

Calcolo dei fotogrammi della bindheimite di Camerata Cornello

K	hkl	Bindheimite di Camerata Cornello			Bindheimite di Cam. Corn. dopo calcinazione			Intensità Calcolata per le linee α
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	
α	111	5.913	10.23	md	5.860	10.15	d	138
α	113	—	—	—	—	—	—	400
β	222	2.943	10.20	md	2.943	10.20	d	(β)
α	222	2.943	10.20	f	2.943	10.20	f	9420
α	400	2.561	10.25	m	2.561	10.25	mf	3270
α	133	—	—	—	2.361	10.29	d	450
α	{ 511	—	—	—	—	—	—	{ 707
	{ 333	—	—	—	—	—	—	{ 85
β	440	1.827	10.33	dd	1.837	10.38	md	(β)
α	440	1.820	10.30	f	1.827	10.33	ff	13580
α	531	1.753	10.17	dd	—	—	—	211
β	226	1.561	10.35	dd	1.568	10.40	md	(β)
β	444	1.493	10.34	dd	1.498	10.38	dd	(β)
α	226	1.558	10.34	ff	1.561	10.35	ff	14740
α	444	1.490	10.32	mf	1.493	10.34	m	2770
α	{ 551	—	—	—	—	—	—	{ 24
	{ 711	—	—	—	—	—	—	{ 262
α	642	1,383	10,35	dd	1,383	10,35	dd	39
α	{ 553	—	—	—	—	—	—	{ 567
	{ 731	—	—	—	—	—	—	{ 344
α	800	—	—	—	—	—	—	3070
β	266	1.180	10.29	d	1.180	10.29	d	(β)
β	408	1.158	10.35	dd	1.155	10.33	d	(β)
α	208	1.256	10.35	dd	1.251	10.32	dd	0
α	266	1.187	10.35	f	1.194	10.40	f	11870
α	408	1.160	10.47	mf	1.165	10.41	f	6620
α	{ 911	—	—	—	—	—	—	{ 19
	{ 753	—	—	—	—	—	—	{ 444
α	428	1.133	10.37	dd	—	—	—	0
α	466	1.103	10.35	dd	1.106	10.38	dd	15
α	448	1.059	10.37	mf	1.063	10 41	mf	14570
α	{ 771	—	—	—	—	—	—	{ 363
	{ 557	—	—	—	—	—	—	{ 80
α	931	—	—	—	—	—	—	815

Per determinare le vere dimensioni della cella elementare, ossia se il lato della cella sia vicino a 5.20 Å piuttosto che a 10.40 Å, è bastato il calcolo teorico della densità in base al numero delle molecole contenute nella cella. Riguardo alla formula della molecola l'analisi ci dà per la massima parte della bindheimite composizioni vicine a: $Pb_2Sb_2O_7 + 2H_2O$ e, per i minerali calcinati alla formula: $Pb_2Sb_2O_7$.

Ora si ottengono valori attendibili della densità vicini a 9 soltanto per un numero eguale ad uno di molecole di composizione ideale $Pb_2Sb_2O_7$, per la cella di 5.21 Å, ed eguale ad 8 per la cella di 10.42 Å di lato. La prima ipotesi di una cella contenente una sola molecola è incompatibile con la formula ideale $Pb_2Sb_2O_7$ e con la simmetria cubica; dobbiamo perciò ammettere che la cella elementare abbia un lato vicino a 10.40 Å e contenga 8 molecole. Ciò è anche confermato dalle deboli linee trovate in alcune bindheimite che si ordinano soltanto con questa ipotesi.

Nelle tabelle V e VI sono così calcolati rispettivamente i fotogrammi delle bindheimite di Camerata Cornello, di Gorno, della Nuova Galles del Sud e della Cornovaglia.

Tabella VI.

Calcolo dei fotogrammi delle bindheimite di Gorno, N. Galles del Sud e Cornovaglia.

K	hkl	Bindheimite di Gorno			Bindheimite della N. Galles del Sud			Bindheimite di Cornovaglia			Int. calc. per le linee α
		d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	
β	222	2.943	10.20	dd	2.935	10.18	d	2.943	10.20	d	(β)
α	222	2.955	10.26	f	2.943	10.20	mf	2.943	10.20	f	9420
β	400	2.534	10.14	d	—	—	—	—	—	—	(β)
α	400	2.572	10.29	m	2.582	10.32	dd	2.561	10.25	d	3270
β	440	—	—	—	1.819	10.29	dd	—	—	—	(β)
α	440	1.834	10.37	ff	1.834	10.37	f	1.827	10.33	ff	13580
β	226	1.569	10.41	dd	1.562	10.36	dd	—	—	—	(β)
β	444	—	—	—	1.499	10.40	dd	—	—	—	(β)
α	226	1.565	10.38	ff	1.565	10.38	ff	1.565	10.38	f	14740
α	444	1.496	10.37	d	1.501	10.40	mf	1.501	10.40	d	2770
α	604	—	—	—	1.443	10.41	d	—	—	—	0
α	731 553	—	—	—	1.346	10.35	dd	—	—	—	344 567
α		266	1.195	10.41	m	1.195	10.41	mf	1.198	10.44	
α	408	1.165	10.41	md	1.166	10.43	m	1.166	10.43	dd	6620
α	466	—	—	—	1.112	10.43	d	—	—	—	15
α	448	1.066	10.44	md	1.066	10.44	md	1.066	10.44	dd	14570

Nella fig. 3 è riportata la microfotometria della bindheimite di Camerata Cornello, eseguita su un campione lavato con acido acetico al 50% e calcinato a 750°.

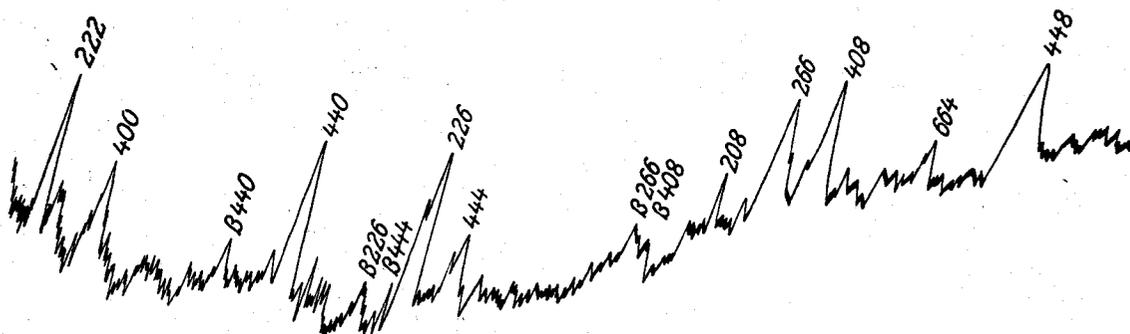


Fig. 3. Microfotometria della bindheimite di Camerata Cornello, lavata con acido acetico al 50% e calcinata a 750°.

Tutti i fotogrammi presentano le stesse linee forti. Solo alcune differenze di intensità si osservano per le linee più deboli, per le quali d'altronde l'apprezzamento delle intensità è meno facile.

Analoghi fotogrammi presentano pure le bindheimite delle altre località esaminate il cui calcolo dei fotogrammi non viene riportato per brevità. Riportiamo soltanto nella seguente tabella i valori trovati per il lato delle celle elementari:

Bindheimite di Camerata Cornello	$a = 10.37$
» » » » calcinata	10.41
» » Gorno (Oneta)	10.42
» » N. Galles del Sud	10.43
» » Endellion (Cornovaglia)	10.42
» » Nertschinsk (Siberia)	10.43
» » Arabia District (Nevada-U.S.A.)	10.40
» » Serrada (Spagna)	10.40
» » Isola Siphnos (Cicliadi)	10.40

Le densità sperimentali appaiono sempre del 30—35% più basse di quelle teoriche e soltanto per i prodotti calcinati si avvicinano maggiormente. Infatti per una cella cubica di 10.42 Å di lato contenente 8 molecole $Pb_2Sb_2O_7$ si calcola una densità di 9.04. Tutti i minerali esaminati presentano invece densità comprese tra 5 e 6, che si devono attribuire al notevole grado di suddivisione ed all'imperfetto accrescimento dei singoli cristalli. Un fenomeno analogo a questo si verifica ad esempio coi metalli ottenuti per precipitazione delle loro soluzioni colloidali, che röntgenograficamente appaiono cristallini con identico lato della cella dei metalli

compatti, ma presentano densità sperimentali notevolmente più basse. Densità pure molto più basse delle teoriche, soprattutto nei prodotti ottenuti a bassa temperatura sono state riscontrate in molti ossidi di metalli ad elevata valenza come ad esempio da Dehlinger (5) per gli stessi ossidi di antimonio. Si osserva però un notevole aumento di densità nella calcinazione, che è probabilmente accompagnata da un processo di ingrossamento dei granuli. Pur non osservandosi cambiamenti nei fotogrammi e soltanto in qualche caso lievissime variazioni della cella elementare, sempre però inferiori al 0.2—0.4%, le densità sperimentali aumentano nella calcinazione sino a valori compresi tra 6.5—7 avvicinandosi così maggiormente ai valori teorici.

Struttura reticolare del piroantimoniato di piombo.

Discussione del gruppo spaziale. I prodotti ottenuti per calcinazione a 700° della bindheimite hanno composizioni comprese come limiti estremi tra $Pb(SbO_3)_2$ e $Pb_3(SbO_4)_2$; ma che per lo più oscillano attorno a quelle del piroantimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$.

I fotogrammi dei prodotti calcinati, analoghi ma più nitidi di quelli dei minerali non calcinati, denotano che, pur mantenendo l'edificio reticolare la sua struttura, ha luogo durante il riscaldamento un processo di ricristallizzazione e di accrescimento dei granuli. L'acqua si elimina senza che lo scheletro reticolare venga alterato. La cella elementare del prodotto calcinato conterrebbe così 8 molecole $Pb_2Sb_2O_7$. La densità per un lato di 10.42 Å risulterebbe teoricamente 9.04. Per confermare questi risultati viene ora discussa la struttura secondo i probabili gruppi spaziali, ed eseguito per conferma il calcolo delle intensità.

L'esistenza delle linee (111) e (133) ad indici dispari esclude che il valore calcolato del lato della cella, 10.42 Å, sia doppio del valore reale. La simmetria cubica e la formula della molecola dell'antimoniato richiedono pure che la cella contenga almeno 8 molecole. La mancanza di riflessioni corrispondenti a faccie ad indici misti ed inoltre della (200), (204), (600), (604) ecc. ossia di tutte quelle corrispondenti a riflessioni di secondo ordine di faccie ($h k 0$) dove ($h + k$) è un numero dispari fa ritenere che il piroantimoniato di piombo appartenga ad uno dei due gruppi spaziali O^4 od O^7_h , analogamente al piroantimoniato di calcio (atopite, romeite). Compare solo in un fotogramma la (208) debolissima, unica eccezione, alla quale non si può dare eccessiva importanza. La struttura degli antimoniati di calcio era già stata discussa da Zedlitz (2) e da noi in un precedente lavoro (4). La cella elementare dell'antimoniato di calcio è solo leggermente più piccola di quella dell'antimoniato di

piombo: 10.25 Å invece di 10.42 Å. Questa lieve differenza nel lato della cella, dovuta al minor diametro dell'ione calcio bivalente (1.05 Å) rispetto all'ione piombo bivalente (1.18 Å) (7) dimostra l'isomorfismo tra i due composti e conferma l'ipotesi che l'antimoniato di piombo appartenga al gruppo spaziale O_h^7 .

Questo isomorfismo viene confermato ancora, come vedremo meglio in seguito, dall'esistenza in natura di antimoniati minerali che contengono il calcio ed il piombo in soluzione isomorfa e che posseggono celle elementari comprese tra quella della bindheimite e quella della romeite (come la bindheimite di Camerata Cornello esaminata da noi che possiede una cella di 10.37 Å).

La mancanza della massima parte delle faccie ad indici dispari di cui compaiono solo alcune debolissime, a differenza di quanto avviene per gli antimoniati di calcio, è dovuta alle interferenze degli atomi di piombo, più pesanti di quelli di calcio. Questi ultimi per la loro leggerezza poco influiscono invece sull'intensità delle singole riflessioni.

Il calcolo del fattore di struttura è stato fatto ammettendo che gli atomi di piombo, antimonio ed ossigeno appartengano agli stessi gruppi di ricoprimento degli atomi di calcio, antimonio ed ossigeno nell'antimoniato di calcio (atopite) e precisamente:

$$16 \text{ Sb: } 16 D_3 \text{ o } 16 D_{3d}: \\ \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8}, \text{ ecc.}$$

$$16 \text{ Pb: } 16 D_3 \text{ o } 16 D_{3d}: \\ \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \text{ ecc.}$$

$$48 \text{ O: } 48 C_2 \text{ o } 48 C_{2v}: \\ u \ 0 \ 0, \frac{1}{4} + u \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \text{ ecc.}$$

$$8 \text{ O: } 8 T \text{ o } 8 T_d: \\ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \text{ ecc.}$$

Si è ammesso così che non tutti gli atomi di ossigeno siano tra loro strutturalmente equivalenti.

Il calcolo del fattore di struttura per un valore del parametro u di 0.23 fornisce per le intensità calcolate valori che concordano molto bene con quelli sperimentali, soprattutto per la bindheimite di Gorno che è esente di calcio. Viene così confermato che l'antimoniato di piombo appartiene al gruppo spaziale O_h^7 e che la disposizione degli atomi nella cella elementare corrisponde alle posizioni di ricoprimento su indicate. E' da notarsi che recentemente Machatschki (8) ha formulato l'ipotesi che anche la monimolite appartenga allo stesso gruppo spaziale.

Isomorfismo tra tetrossido di antimonio ed antimoniati di calcio e di piombo.

Le celle elementari del tetrossido di antimonio e degli antimoniati appartenenti al gruppo spaziale O_h^7 sono le seguenti:

Tetrossido di antimonio, Sb_2O_4	10.22 Å (Dehlinger)
» » » »	10.24 » (Natta e Baccaredda)
Pentossido di antimonio Sb_2O_5	10.22 » (Dehlinger)
Acido antimonico $Sb_2O_5 \cdot n H_2O$	10.24 » (Natta)
Piroantimoniato di calcio $Ca_2Sb_2O_7$ (atopite, romeite)	10.26 » (Zedlitz)
Piroantimoniato di calcio $Ca_2Sb_2O_7$ (atopite, romeite)	10.26 » (Natta e Baccaredda)
Ocre di antimonio calcifere (idroromeite) $2-3 CaO \cdot 2 Sb_2O_5 \cdot 6-8 H_2O$	10.25 » (Natta e Baccaredda)
Schneebergite $(Ca, Na, Fe)_2Sb_2(O, OH)_7$	10.29 » (Zedlitz)
Piroantimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$	10.43 » (Natta e Baccaredda)
Bindheimite $Pb_2Sb_2O_7 \cdot 2 H_2O$	10.42—10.44 » (Natta e Baccaredda)
Bindheimite calcifera	10.37 » (Natta e Baccaredda)

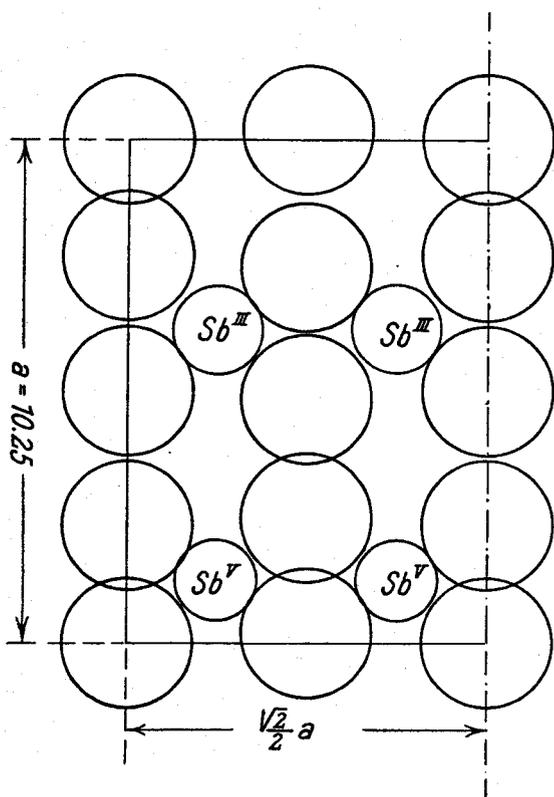


Fig. 4. Piano (110) nel $Sb_2^{III}Sb_2^V O_8$.

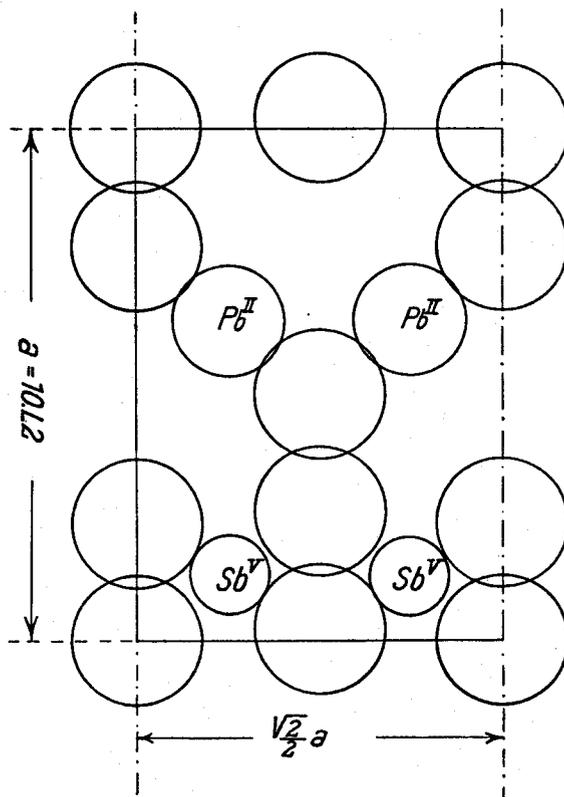


Fig. 5. Piano (110) nel $Pb_2^{II}Sb_2^V O_7$.

Nelle fig. 4 e 5 sono paragonate le sezioni delle celle elementari secondo la (110) del tetrossido di antimonio e del piroantimoniato di piombo o di calcio. Si sono adottati come raggi dell'ione ossigeno bivalente, antimonio trivalente e piombo bivalente, i rispettivi valori dati dalla letteratura (7) di 1.35; 0.90; 1.18 Å; per l'ione antimonio pentavalente risulta allora un raggio di 0,77 Å.

Si nota che gli atomi di antimonio pentavalente posseggono posizioni invariate nei due composti e così gli atomi di ossigeno comuni. Gli atomi di piombo e di calcio sostituiscono gli atomi di antimonio trivalente e la posizione occupata dall'ottavo atomo di ossigeno del tetrossido, che scriviamo qui Sb_4O_8 , resta vacante nel reticolo del piroantimoniato.

Appare così possibile un isomorfismo tra molecole Sb_4O_8 e molecole $Ca_2Sb_2O_7$ e $Pb_2Sb_2O_7$.

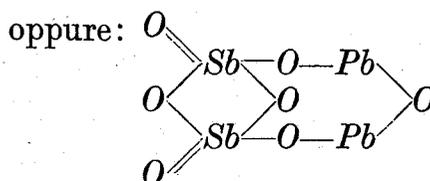
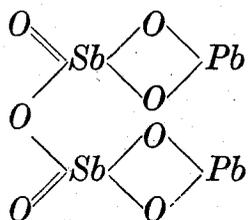
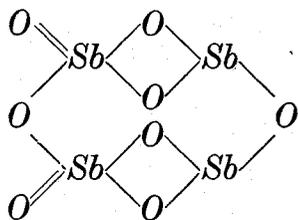
L'isomorfismo tra $Ca_2Sb_2O_7$ e $Pb_2Sb_2O_7$ è confermato dall'esistenza di bindheimite calcifere (minerale di Camerata Cornello) aventi un lato della cella elementare di 10.37 Å, compreso quindi tra quello dei due antimoniati puri.

La contrazione del lato della cella elementare della bindheimite di Camerata Cornello è di 0.06 Å, equivale a 6/18 della differenza tra le costanti dei composti puri, e dovrebbe perciò corrispondere ad una sostituzione isomorfa di $\frac{1}{3}$ degli atomi di piombo con atomi di calcio.

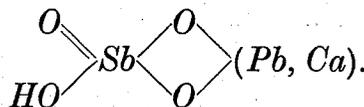
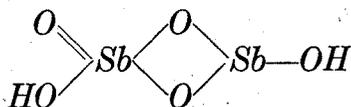
Dai dati analitici il rapporto atomico $Ca: (Ca + Pb)$ risulta eguale a 0.30 e praticamente equivale quindi a quello teorico.

La vicinanza delle costanti reticolari del tetrossido di antimonio e dell'antimoniato di calcio lasciano prevedere un isomorfismo tra questi composti. Noi troviamo infatti delle ocre di antimonio in natura aventi percentuali di ossido di calcio variabilissime. Si nota inoltre che nelle ocre di antimonio come quella di Szalonack (Ungheria) e di Pruro (Bolivia), esenti totalmente o quasi da calcio l'antimonio è sotto forma tetravalente (oppure metà trivalente e metà pentavalente). Si può considerare così le ocre di antimonio non calcifere come degli antimoniati idrati di antimonio, a differenza dalle altre che sono costituite da antimoniati di calcio idrati. L'isomorfismo di tali ocre e rispettivamente tra i loro prodotti di disidratazione, ossia tra il tetrossido di antimonio ed i piroantimoniati di calcio e piombo, si può spiegare con le seguenti formule di costituzione:

a) Per i prodotti anidri:



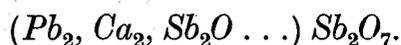
b) Per i prodotti idrati si possono proporre formule di costituzione ancora più semplici dalle quali si presenta la possibilità dell'isomorfismo tra l'ione bivalente ($SbOH$) e gli ioni Pb , Mn , ecc.



Le ocre di antimonio non calcifere, quelle calcifere, le bindheimiti si possono così ricondurre ad unica formula di costituzione:



Mentre i loro prodotti di disidratazione si possono ricondurre alla formula generale.



La notevole quantità di acqua contenuta in certe ocre di antimonio ed in certe bindheimiti non corrisponde ad idrati a composizione chimica definita e si deve perciò ritenere fissata, almeno per la massima parte, per un semplice fenomeno di assorbimento fisico.

Bibliografia.

- 1) G. Natta e M. Baccaredda, Antimoniati minerali di Calcio (Atopite, Romeite, Ocre d'Antimonio calcifere). Rend. R. Acc. Naz. Lincei **15**, 389. 1932.
- 2) O. Zedlitz, Z. Krist. **81**, 157. 1932.
- 3) C. Doelter, Handb. d. Mineralchem. **3**, 1, 780 (Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1918).
- 4) R. M. Bozorth, J. Am. chem. Soc. **45**, 1621. 1923.
- 5) U. Dehlinger, Z. Krist. **66**, 108. 1928.

- 6) E. Bechi, Am. J. Sci. 14, 61. 1852.
 7) R. G. W. Wyckoff, The structure of Crystals. p. 192 (Chem. Catalog Company, New York 1931).
 8) F. Machatschki, Chemie d. Erde 7, 56. 1932.

Milano, Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico, gennaio 1933—XI.

Zusammenfassung.

Die Röntgenanalyse mit der Pulvermethode beweist, daß Bleipyroantimoniat, Calciumpyroantimoniat und die entsprechenden Mineralien (Romeit und Bindheimit) und Antimontetroxyd (Stibiconit) der gleichen Kristallklasse (Raumgruppe O_h^7) angehören.

Das synthetische Bleipyroantimoniat (erhalten durch Ausfällen der neutralen Kaliumpyroantimoniatlösung mit Bleiacetat) und die Bindheimite haben genau die gleiche Struktur, die Zedlitz und wir selbst früher für Romeit angegeben haben; sie besitzen einen etwas größeren Elementarwürfel ($a = 10.43 \text{ \AA}$ anstatt 10.26 \AA).

Für das Antimontetroxyd wird eine Struktur gefunden, die etwas verschieden ist von derjenigen, die Dehlinger angegeben hat. Die Antimonatome sind nämlich in Sb_2O_4 nicht gleichwertig, wie Dehlinger vorausgesetzt hat, sondern sind, wie auch chemische Gründe bestätigen, teils dreiwertig und teils fünfwertig. Man kann Antimontetroxyd als ein Antimonantimoniat betrachten ($Sb^{III} Sb^V O_4$). Auch im Gitter besetzen die dreiwertigen Antimonionen andere Stellen als die fünfwertigen, und zwar nehmen erstere die gleichen Stellen ein wie die Calcium- und Bleiionen im Calcium- und Bleipyroantimoniatgitter.

Die Gitterkonstante des Antimontetroxyds ist fast die gleiche wie beim Romeit (10.22 statt 10.26 \AA), nur ist die Zahl der Gruppen Sb_2O_4 im Antimontetroxydgitter 16 anstatt 8 wie beim Romeit. Man kann trotzdem den Isomorphismus zwischen Antimontetroxyd und Calciumpyroantimoniat erklären, wenn man für Antimontetroxyd die Moleküle verdoppelt und $Sb_2^{III} Sb_2^V O_8$ mit $Ca_2 Sb_2 O_7$ vergleicht. Im Romeitgitter ist dann gegenüber dem Antimontetroxyd nur die Stelle eines Sauerstoffiones unbesetzt; die Atomlagen sind die folgenden:

$$\underline{16 (Sb^{III}, Ca^{II}, Pb^{II}, \dots)}: 16 D_3 \text{ oder } 16 D_{3d}:$$

$$\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \dots$$

$$\underline{16 Sb^V}: 16 D_3 \text{ oder } 16 D_{3d}:$$

$$\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8}, \dots$$

$$\begin{array}{l} \underline{48 O''}: 48 C_2 \text{ oder } 48 C_{2v}: \\ u 0 0, \frac{1}{4} + u \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \dots \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \underline{8 O''}: 8 T \text{ oder } 8 Td: \\ 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \dots \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \underline{8 O''}: (\text{nur in Antimontetroxyd}): 8 T \text{ oder } 8 Td: \\ \frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0, \dots \end{array}$$

Ferner wurde eine Reihe damit verwandter Mineralien untersucht. Die Antimonocker lassen sich in drei Gruppen einteilen: Einige ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$, Stibiconit) besitzen das Gitter des Antimontetroxyds. Ihr Wassergehalt ist ohne Einfluß auf die Struktur und kann durch Erhitzen entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. Zu dieser Gruppe gehört der Antimonocker von Szalonack (Ungarn).

Eine andere Gruppe umfaßt die Antimonocker, welche Calciumoxyd chemisch gebunden enthalten und einen hohen Wassergehalt besitzen. Diesen Antimonockern entspricht die Formel $CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3 H_2O$ (Mineral von Higuera-Cordoba) oder $3 CaO \cdot 2 Sb_2O_5 \cdot 8 H_2O$ (Mineral von Villafraanca-Galicia). Ihre physikalischen Eigenschaften sind verschieden von denen des Romeits, das selber fast kein Wasser enthält, aber die Pulveraufnahmen, nach und vor Entwässerung, ergeben dieselbe Struktur wie beim Romeit. Wir haben diesen Mineralien den Namen Hydroromeit gegeben.

Von den natürlich vorkommenden Bleiantimoniaten konnten wir keinen Monimolit, sondern nur die wasserhaltigen Bleiantimoniate (Bindheimit) untersuchen. Viele Bindheimite enthalten $CO_2 (Pb_2Sb_2O_7 \cdot PbCO_3 \cdot 2 H_2O)$, Mineralien von Gorno-Val Seriana und von Camerata Cornello-Val Brembana), aber der Gehalt an Bleikarbonat wird nur physikalischen Verunreinigungen zugeschrieben und kann mit sauren Lösungsmitteln entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. Auch die Bindheimite, welche kein CO_2 enthalten (z. B. Mineral von Nertschinsk-Sibirien) geben die gleichen Aufnahmen, aus denen sich eine Gitterkonstante von 10,42—10,44 Å errechnen läßt.

Der Isomorphismus zwischen Hydroromeit und Bindheimit wird an natürlich vorkommenden Mischkristallen im Mineral von Camerata Cornello (Val Brembana) nachgewiesen, welches einen Gehalt von 4,5% Calciumoxyd aufweist und eine Gitterkonstante von 10,37 Å besitzt.

Auch der Isomorphismus zwischen Antimontetroxyd und Hydroromeit wird an natürlich vorkommenden Mischkristallen des Stibiconit von Szalonack, welche 3,71% von Calciumoxyd enthalten, nachgewiesen.

Die Gitterkonstanten der von uns untersuchten synthetischen oder natürlich vorkommenden Antimoniaten sind:

Antimonantimoniat (Antimontetroxyd Sb_2O_4)	$a = 10.24 \text{ \AA}$
Calciumpyroantimoniat ($Ca_2Sb_2O_7$)	10.25 »
Bleipyroantimoniat ($Pb_2Sb_2O_7$)	10.44 »
Romeit und Atopit	10.25 »
Stibiconit von Szalonack ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$)	10.24 »
Hydroromeit von Galicia ($Ca_2Sb_2O_7 \cdot 4 H_2O$)	10.25 »
Hydroromeit von Higuera ($CaO \cdot Sb_2O_5 \cdot 3 H_2O$)	10.25 »
Bindheimit (von Nevada, von Serrada und von Siphnos)	10.40 »
Bindheimit (von N. Galles Sud und von Nertschinsk)	10.43 »
Bindheimit (von Endellion-Cornwall)	10.42 »
Bindheimit (von Gorno $Pb_2Sb_2O_7 \cdot 8 H_2O$)	10.42 »
Bindheimit (von Camerata Cornello $(Pb,Ca)_2Sb_2O_7 \cdot 8 H_2O$)	10.37 »

Ricevuto il 19 gennaio, 1932.

Eingegangen, den 19. Januar 1932.

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Soeben erschienen:

DIE LAUE-METHODE

Von Professor Dr. **E. SCHIEBOLD**, Leipzig

XII, 173 Seiten. Mit 63 Abbildungen im Text und 2 Tafeln

Preis RM 12.—, kart. RM 13.—

(Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen, Band I)

Das Buch ist ein Leitfaden für Studierende der Physik, Chemie, Mineralogie, Metallkunde, sowie der Ingenieur- und allgemeinen Naturwissenschaften. Die Anwendung der Röntgenstrahlen in Wissenschaft und Technik hat in den letzten Jahren einen ungeahnten Aufschwung erfahren. Die »technische Röntgenkunde« hat bereits wertvolle Arbeit für die praktische Werkstoffprüfung geleistet und ist daher in den Forschungslaboratorien vieler Betriebe heimisch geworden. Die mit dem vorliegenden Bande begonnene Sammlung verzichtet im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungen bewußt auf Vollständigkeit, die für den Praktiker oft verwirrend wirkt. *Sie will sich auf das wesentlich Methodische beschränken und dort eine größere Vertiefung erreichen.* Die einzelnen Hefte der Sammlung, die in drei Bändchen das ganze Gebiet behandeln wird, sollen dem *Praktiker* bei der Durchführung und Auswertung einer Aufnahme unmittelbar zur Hand gehen und ihm die physikalischen Grundlagen und die geometrischen Beziehungen formel- und zahlenmäßig und graphisch übersichtlich zur Verfügung stellen. Die Laue-Methode wurde als Gegenstand des ersten Heftes der Sammlung gewählt, weil sie die ursprünglichste röntgenographische Methode darstellt und die engsten Beziehungen zu den kristallographischen Arbeitsverfahren hat.

Aus dem Inhalt:

I. Geometrischer Teil. 1. Allgemeines. 2. Die Auswertung der Laue-Diagramme. 3. Benutzung der Laue-Diagramme zur Orientierungsbestimmung von Kristallen. *II. Physikalischer Teil.* 1. Kristallsymmetrie. 2. Bestimmung der Fundamentalkonstanten des Kristalles aus dem Laue-Diagramm. 3. Ermittlung der Translationsgruppe. 4. Raumgruppenbestimmung. 5. Die Intensität der Interferenzpunkte. 6. Ermittlung der Basisgruppe.