

SERGIO QUARENI e RENZO DE PIERI

LA STRUTTURA DELLA CROCOITE $PbCrO_4$

Riassunto. — Analisi roentgenografiche bidimensionali della crocoite hanno permesso di localizzare le posizioni degli atomi di ossigeno lasciate indeterminate in precedenti lavori. Le proiezioni $\rho(x, y)$, $\rho(y, z)$ e $\rho(x, z)$ sono state affinate mediante sintesi di Fourier e Fourier-differenza. Il fattore di attendibilità R finale è di circa 7% per tutti tre i piani. Il tetraedro CrO_4 è molto distorto; dieci atomi di ossigeno circondano ciascun atomo di piombo ad una distanza media di 2,82 Å.

Abstract. — By X-ray two-dimensional analysis, the positions of the oxygen atoms in the crocoite crystal, not determined in the previous works, have been located. The projections $\rho(x, y)$, $\rho(y, z)$, and $\rho(x, z)$ were refined by Fourier synthesis and difference synthesis. The final R factor for all the three planes, is about 7%. The CrO_4 tetrahedron is highly distorted; ten oxygen atoms surround each Pb atom at an average distance of 2,82 Å.

Introduzione

La simmetria monoclina ed i valori dei parametri della cella elementare della crocoite sono stati determinati da Brill (3) ed altri autori (13, 14). Più recentemente Brody (4) ha confermato il proposto gruppo spaziale e, mediante sintesi di Patterson e Fourier bidimensionali, ha dato i valori delle coordinate del piombo e del cromo senza poter dire nulla sulla posizione degli atomi di ossigeno. La difficoltà di localizzare questi atomi è dovuta al fatto che il piombo ed il cromo, occupando posizioni generali, contribuiscono in modo essenziale all'intensità di tutti i riflessi, per cui soltanto misure molto accurate dei valori delle stesse possono far sì che l'errore sperimentale sia sensibilmente inferiore al contributo dell'ossigeno.

Scopo del nostro lavoro è di determinare la posizione degli atomi di ossigeno e di affinare quella del piombo e del cromo, definendo così completamente la struttura della crocoite.

Cella unitaria e gruppo spaziale

I cristalli che abbiamo utilizzato sono stati ricavati da un campione della ben nota crocoite proveniente da Dundas (Tasmania), della collezione dell'Istituto di Mineralogia di Padova. Le dimensioni dei parametri della cella elementare sono state ottenute da fotogrammi Weissenberg di livelli zero dei piani a^*b^* e b^*c^* con la radiazione $CuK\alpha$ e da fotogrammi Buerger di livelli zero dei piani a^*b^* e a^*c^* con la radiazione $MoK\alpha$. Tali valori si trovano in perfetto accordo con i valori più recenti riportati da De Wolff (10), e Pistorius-Pistorius (20).

Le condizioni di estinzione in tali livelli ed in livelli superiori ci hanno permesso di confermare il gruppo spaziale $P2_1/n$.

Le costanti fisiche e cristallografiche sono riportate in tabella I.

TABELLA I

Costanti fisiche e cristallografiche della Crocoite

Dati della cella	Quareni- De Pieri	De Wolff	Pistorius- Pistorius
a_0	7,12 Å	7,12 Å	7,122 Å
b_0	7,43 »	7,44 »	7,425 »
c_0	6,79 »	6,80 »	6,785 »
β	102°25'	102°25'	102°27'
Volume	350,8 Å ³		
Gruppo spaziale	$C_{2h}^5-P2_1/n$		
Contenuto della cella	4 ($PbCrO_4$)		
Densità g/cm^3 (calc.)	6,118		
(oss.)	6,06	(microbilancia, (19))	
Peso molecolare	323,22		
$F_{(000)}$	532		
μ ($CuK\alpha$)	1169 cm^{-1}		
μ ($MoK\alpha$)	512 cm^{-1}		

Dati di intensità

Per correggere l'errore di assorbimento, che nel caso della crocoite è molto rilevante, si è provveduto a foggiare dei campioni pressochè sferici mediante uno strumento costruito secondo la descrizione di Bond (1). Nel caso presente, a causa della scarsa durezza della crocoite ($D = 2,5-3$) si è dovuto operare con bassa pressione (0,5 atm) e con carta abrasiva molto fine (600 mesh) partendo da frammenti di cristallo possibilmente cubici, e con tempi di levigazione piuttosto lunghi ($1/2 h$).

Il coefficiente di assorbimento lineare per la radiazione $CuK\alpha$ è stato calcolato dal coefficiente di assorbimento di massa (μ/ρ) i cui valori, relativamente ad ogni specie atomica, sono stati tratti dalle Tabelle Internazionali (15), mediante la formula $\mu = G (\mu/\rho)$, dove G è la densità (5). Questo coefficiente μ è risultato uguale a 1169 cm^{-1} , così che per il prodotto μR , dove R è il raggio della sfera, si è avuto un valore di 15, essendo 0,025 cm il diametro della sfera di crocoite usata. I fattori di correzione in corrispondenza a questo valore di μR sono stati tratti da Evans ed Ekstein (11).

Le riflessioni sono state raccolte mediante una camera di Weissenberg a integrazione bidimensionale, con la tecnica dei films multipli, usando la radiazione $CuK\alpha$. L'errore per la non linearità della pellicola Ilford Industrial G, sviluppata con rivelatore ID19, è stato corretto secondo la formula $D_{\text{corr}} = D(1 + 0,1D)$ (17) considerando solo le macchie con densità minore di 1,5. Le intensità dei riflessi sono state misurate con un microfotometro Hilger. Al fine di ridurre quanto più possibile l'errore nella misura fotometrica, sono state esaminate per ciascun piano tutte le macchie nei quattro quadranti del reticolo reciproco.

Ciascun fattore di passaggio da film a film è stato ottenuto con una media eseguita su circa settanta riflessi; l'intensità di ciascun riflesso risulta così dalla media di 6-12 valori nei piani a^*b^* e b^*c^* , e di 3-6 valori nel piano a^*c^* . Queste intensità sono state corrette per i fattori di Lorentz e di polarizzazione (1).

(1) Questi calcoli ed i successivi, relativi ai fattori di struttura ed alle sintesi di Patterson e Fourier, sono stati eseguiti con un elaboratore elettronico Olivetti Elea 6001, presso il Centro Elettronico per il Calcolo Scientifico della Università di Padova. I programmi utilizzati sono stati messi a punto dalla sezione di Padova del Centro di Strutturistica Chimica del C.N.R.

Determinazione della struttura

Sintesi di Patterson

Allo scopo di controllare l'esattezza della interpretazione di Brody (4) per quanto riguarda le posizioni del piombo e del cromo sono state calcolate le proiezioni di Patterson lungo gli assi $[001]$, $[010]$ e $[100]$. Le risultanti funzioni di Patterson mostrano alcuni massimi ben risolti che giustificano non solo le posizioni del piombo trovate da Brody per la stessa via, ma anche le coordinate del cromo individuate dal citato autore mediante una successiva sintesi di Fourier. In particolare, la proiezione di Patterson secondo $[001]$ presenta, nel piano di simmetria pgg , un massimo principale con i relativi satelliti, attribuibili sia al vettore $Pb-Pb$ che al vettore $Cr-Cr$ (vedi fig. 1). Sulla

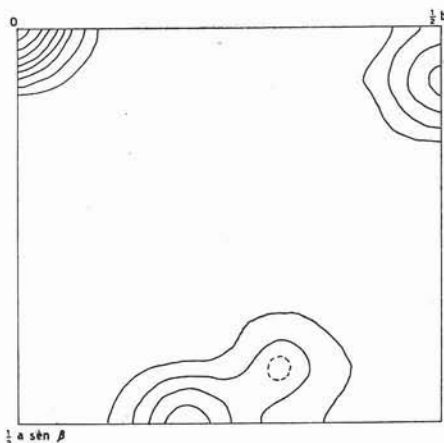


Fig. 1. — Proiezione di Patterson lungo l'asse $[001]$. Le linee di contorno sono ad intervalli eguali su una scala arbitraria.

mappa di Patterson del piano normale ad $[100]$, pure di simmetria pgg , si distingue facilmente un massimo $Pb-Pb$ con i relativi satelliti sul quale, in accordo con le coordinate date da Brody, si proiettano i vettori $Cr-Cr$; infatti le coordinate dell'atomo di cromo differiscono da quelle del piombo solamente di circa $1/2 z$. Oltre a questi vettori, si notano infatti i due massimi, contraddistinti nella fig. 2 con asterisco, i quali, se attribuiti ai vettori $Pb-Cr$, giustificano la condizione suaccennata.

In questo modo si sono potute ricavare le coordinate del piombo e del cromo, le quali corrispondono bene a quelle date da Brody (vedi tabella II).

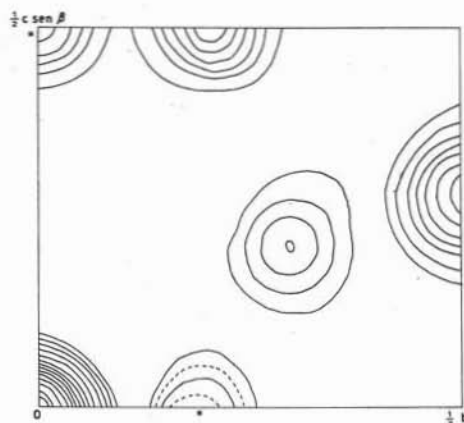


Fig. 2. — Proiezione di Patterson lungo l'asse [100]. Le linee di contorno sono ad intervalli eguali su una scala arbitraria.

Sintesi di Fourier

Per il calcolo dei fattori di diffusione atomica del piombo, cromo e ossigeno abbiamo usato la funzione e le costanti analitiche date da Forsyth e Wells (12). Nel caso del piombo abbiamo tenuto conto, almeno in prima approssimazione, della diffusione anomala diminuendo la costante C del valore $\Delta f'$ corrispondente alla parte reale della correzione (15).

TABELLA II

Coordinate del Piombo e del Cromo

		Secondo BRODY	Dalle nostre Patterson
Pb	x	0,220	0,220
	y	0,150	0,150
	z	0,400	0,400
Cr	x	0,215	0,220
	y	0,150	0,150
	z	0,896	0,900

A causa dell'elevato numero atomico del piombo e del cromo relativamente all'ossigeno, si può presumere che i segni dei fattori di struttura siano per la maggior parte determinati dal contributo di questi due atomi. Pertanto con i parametri forniti dalle Patterson sono stati calcolati i fattori di struttura $F_{\text{Pb}+\text{Cr}}(h k 0)$, $(h 0 l)$ e $(0 k l)$ ed i segni attribuiti ai corrispondenti fattori di struttura sperimentalmente trovati con i quali si sono calcolate le proiezioni della densità elettronica lungo $[001]$, $[010]$ e $[100]$. Su queste due ultime proiezioni abbiamo

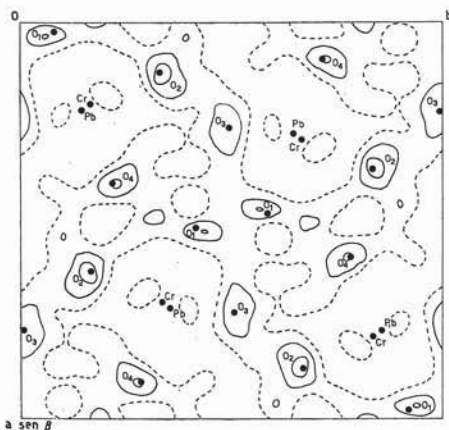


Fig. 3. — Mappa della Fourier-differenza $\varrho_0 - \varrho_{\text{Pb}+\text{Cr}}$, proiettata lungo l'asse $[001]$. Le linee di contorno sono ad intervalli eguali su una scala arbitraria. Le posizioni degli atomi sono quelle corrispondenti alle coordinate finali.

potuto affinare le coordinate del piombo e del cromo, localizzandone i massimi mediante il metodo di Booth (2), e successivamente basandoci sulle indicazioni forniteci da mappe calcolate con le differenze $F_0 - F_{\text{Pb}+\text{Cr}}$, introducendo anche un fattore termico medio ed un fattore di scala, ottenuti per confronto dei fattori di struttura calcolati con quelli osservati. Dopo tre cicli di tali Fourier-differenza il fattore di attendibilità R scendeva attorno al 14%. Per la proiezione lungo $[001]$, dove piombo e cromo si trovano praticamente sovrapposti, abbiamo introdotto nei calcoli dei fattori di struttura i parametri di questi due atomi affinati sugli altri due piani normali a $[010]$ e $[100]$; in tal modo il fattore di attendibilità raggiungeva il 14,5%. A questo stadio di affinamento delle coordinate del piombo e del cromo, sulle mappe delle Fourier-differenza, riportate nelle figure 3, 4, 5, appaiono massimi attribuibili agli atomi di ossigeno. Nella proiezione lungo $[001]$ (fig. 3),

tali massimi sono sufficientemente risolti da permetterci di localizzare senza possibilità di equivoco gli ossigeni. Infatti la successiva sintesi di

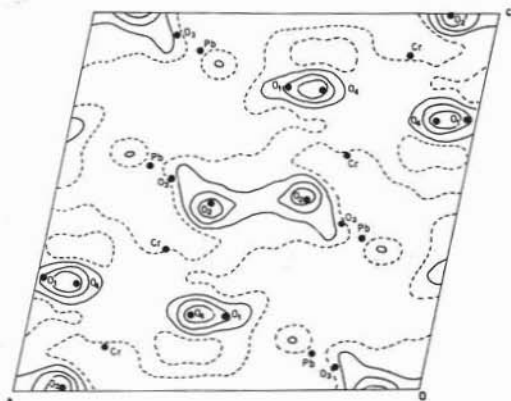


Fig. 4. — Mappa della Fourier-differenza $\rho_0 - \rho_{Pb+Cr}$, proiettata lungo l'asse [010]. Le linee di contorno sono ad intervalli eguali su una scala arbitraria. Le posizioni degli atomi sono quelle corrispondenti alle coordinate finali.

Fourier, calcolata con l'introduzione di tutti gli atomi in cella, dava un fattore di attendibilità R di 9,8%.

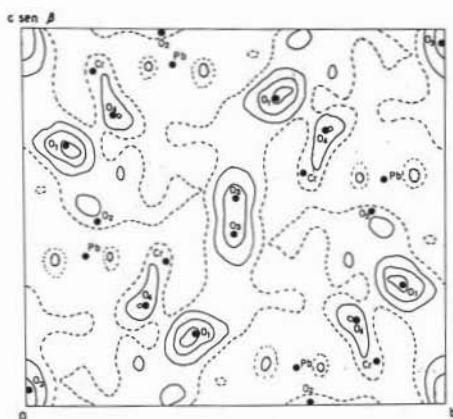


Fig. 5. — Mappa della Fourier-differenza $\rho_0 - \rho_{Pb+Cr}$, proiettata lungo l'asse [100]. Le linee di contorno sono ad intervalli eguali su una scala arbitraria. Le posizioni degli atomi sono quelle corrispondenti alle coordinate finali.

TABELLA III

Fattori di struttura osservati e calcolati

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
2	0	0	3012	-3193	2	0	0	2899	-3027	0	2	1	657	-772
4	0	0	1847	1808	4	0	0	1719	1668	0	3	1	1706	1646
6	0	0	802	-852	6	0	0	659	-730	0	4	1	386	335
8	0	0	127	89	8	0	0	109	111	0	5	1	597	509
1	1	0	566	542	1	0	1	1144	-1136	0	6	1	738	709
2	1	0	1067	-1115	1	0	1	816	899	0	7	1	888	-857
3	1	0	821	-831	3	0	1	1574	1556	0	8	1	499	-502
4	1	0	1689	1565	3	0	1	819	-926	0	9	1	169	142
5	1	0	1383	1337	5	0	1	1441	-1321	0	0	2	769	812
6	1	0	1605	-1529	5	0	1	215	-265	0	1	2	2387	2638
7	1	0	1014	-1084	7	0	1	1008	1006	0	2	2	48*	4
8	1	0	1010	1228	7	0	1	423	447	0	3	2	720	697
0	2	0	981	-1097	9	0	1	480	-449	0	4	2	505	-455
1	2	0	2629	-3091	0	0	2	932	812	0	5	2	2079	-2029
2	2	0	624	644	2	0	2	7*	-26	0	6	2	559	545
3	2	0	2265	2188	2	0	2	1942	-2212	0	7	2	618	491
4	2	0	241	-151	4	0	2	1221	-1191	0	8	2	195	238
5	2	0	1350	-1247	4	0	2	2080	2177	0	9	2	783	962
6	2	0	169*	212	6	0	2	1228	1139	0	1	3	477	451
7	2	0	238	212	6	0	2	1783	-1812	0	2	3	1664	-1751
8	2	0	85	58	8	0	2	789	-918	0	3	3	223	-90
1	3	0	356	-362	8	0	2	1195	1324	0	4	3	554	559
2	3	0	522	-520	1	0	3	1421	-1460	0	5	3	343	-275
3	3	0	1375	1191	1	0	3	2700	2485	0	6	3	961	935
4	3	0	448	378	3	0	3	1086	1076	0	7	3	359	297
5	3	0	1969	-1800	3	0	3	1709	-1591	0	8	3	616	-569
6	3	0	552	-562	5	0	3	742	-768	0	0	4	2093	-1960
7	3	0	1462	1557	5	0	3	1115	1245	0	1	4	970	928
8	3	0	380	538	7	0	3	289	286	0	2	4	618	579
0	4	0	1908	-2114	7	0	3	758	-793	0	3	4	642	595
1	4	0	1441	1448	9	0	3	480	510	0	4	4	1546	1461
2	4	0	1632	1667	0	0	4	2045	-1876	0	5	4	933	-800

3	4	0	1138	-1088	$\frac{2}{2}$	0	4	2192	2255	0	6	4	1094	-1115
4	4	0	1304	-1211	$\frac{2}{2}$	0	4	1838	1515	0	7	4	68*	40
5	4	0	491	565	$\frac{4}{4}$	0	4	1514	-1559	0	8	4	309	-313
6	4	0	476	443	$\frac{4}{4}$	0	4	970	-926	0	1	5	857	790
7	4	0	121*	-103	$\frac{6}{6}$	0	4	802	806	0	2	5	207	-100
8	4	0	24*	-37	$\frac{6}{6}$	0	4	306	-266	0	3	5	1202	-1138
1	5	0	303	-231	$\frac{8}{8}$	0	4	762	740	0	4	5	81*	94
2	5	0	1036	1026	$\frac{1}{1}$	0	5	56*	-12	0	5	5	221	-236
3	5	0	51*	-77	$\frac{1}{1}$	0	5	264	271	0	6	5	70*	18
4	5	0	1467	-1330	$\frac{3}{3}$	0	5	430	-478	0	7	5	812	984
5	5	0	217	75	$\frac{3}{3}$	0	5	949	-1012	0	0	6	1319	-1230
6	5	0	1282	1422	$\frac{5}{5}$	0	5	535	601	0	1	6	1209	-1148
7	5	0	87	9	$\frac{5}{5}$	0	5	938	890	0	2	6	291	306
0	6	0	1687	1645	$\frac{7}{7}$	0	5	741	-833	0	3	6	610	-478
1	6	0	1115	1132	$\frac{0}{0}$	0	6	1236	-1173	0	4	6	860	836
2	6	0	1519	-1520	$\frac{2}{2}$	0	6	510	491	0	5	6	1063	1117
3	6	0	1063	-1043	$\frac{2}{2}$	0	6	2092	1931	0	6	6	587	-646
4	6	0	883	841	$\frac{4}{4}$	0	6	95	-28	0	1	7	204	263
5	6	0	657	626	$\frac{4}{4}$	0	6	1877	-1839	0	2	7	1086	1122
6	6	0	343	-415	$\frac{6}{6}$	0	6	1373	1589	0	3	7	310	-421
1	7	0	312	327	$\frac{1}{1}$	0	7	1513	1301	0	4	7	310	-317
2	7	0	287	-289	$\frac{1}{1}$	0	7	852	-865	0	5	7	100	-114
3	7	0	869	-872	$\frac{3}{3}$	0	7	773	-1027	0	0	8	739	748
4	7	0	428	354	$\frac{3}{3}$	0	7	624	722	0	1	8	920	-970
5	7	0	992	1103	$\frac{5}{5}$	0	7	496	-548	0	2	8	354	-389
6	7	0	210	-269	$\frac{0}{0}$	0	8	705	758	0	3	8	364	-381
0	8	0	542	526	$\frac{2}{2}$	0	8	394	-386					
1	8	0	1225	-1241	$\frac{4}{4}$	0	8	402	-532					
2	8	0	534	-507	$\frac{0}{0}$	2	0	1031	-1038					
3	8	0	1099	1198	$\frac{0}{0}$	4	0	2068	-2045					
4	8	0	473	458	$\frac{0}{0}$	6	0	1675	1540					
1	9	0	136	-131	$\frac{0}{0}$	8	0	615	503					
2	9	0	356	-384	$\frac{0}{0}$	1	1	979	-1037					
3	9	0	267	423										

I valori assoluti di F_{0e} e di F_{e0} sono stati moltiplicati per 10.

* Riflessi non osservati cui è stato attribuito un valore pari a $\frac{1}{5}$ del valore minimo osservato.

La proiezione lungo $[010]$ ci permise di localizzare subito l'ossigeno O_2 (vedi fig. 4). Gli ossigeni O_1 e O_4 infatti formano un massimo comune allungato, mentre la posizione di O_3 resta non risolta data la vicinanza del piombo. La proiezione della densità elettronica di una Fourier-differenza calcolata con piombo, cromo, ossigeno O_2 ed un ossigeno sul massimo fra O_1 e O_4 , ci ha permesso di localizzare questi due ultimi atomi di ossigeno e di dare una approssimata posizione di O_3 . L'affinamento delle coordinate di quest'ultimo atomo di ossigeno si dimostrò praticamente impossibile in questa proiezione; pertanto si è ovviato all'inconveniente assegnando ad O_3 le coordinate che progressivamente venivano affinandosi sulle altre due proiezioni. Oltre a ciò l'affinamento della coordinata z di O_3 presentò una certa difficoltà poichè sulla proiezione lungo $[100]$ questo atomo è influenzato dalla vicinanza di un suo equivalente (vedi fig. 5). Su tale proiezione, mentre la posizione di O_1 risultava chiaramente individuabile, alcune incertezze sorsero nella localizzazione di O_4 per la vicinanza del cromo, e di O_2 poichè quest'ultimo andava a cadere su di un minimo dovuto all'anisotropia nell'agitazione termica del vicino piombo.

In questo modo abbiamo potuto inserire nel calcolo dei fattori di struttura tutti gli atomi in cella ed affinarne le posizioni mediante successive sintesi di Fourier-differenza. Secondo le indicazioni di queste, agli atomi di ossigeno e di cromo è stato assegnato un fattore termico isotropo individuale ed al piombo un fattore termico anisotropo.

Al termine dell'affinamento, cioè dopo una ventina di cicli di Fourier-differenza per ogni piano, i valori di R sono scesi attorno al 7%. Nella tabella III sono riportati i fattori di struttura osservati e calcolati per i riflessi delle tre proiezioni principali $(hk0)$, $(h0l)$ e $(0kl)$; nella tabella IV sono riportate le coordinate degli atomi in vari stadi ed al termine dell'affinamento con i relativi fattori termici e valori di R ⁽¹⁾. Nella stessa tabella si trovano anche gli errori standard nei parametri atomici calcolati secondo il metodo di Cruickshank (8).

Con i parametri del piombo e del cromo ed i fattori termici, anisotropo per il piombo ed isotropo per il cromo, sono stati calcolati i valori di R per fattori di struttura ottenuti con il solo contributo di questi due atomi. Il confronto fra questo ultimo valore di R , il quale

⁽¹⁾ I fattori di attendibilità comprendenti anche i riflessi sperimentalmente non osservati differiscono meno dello 0,1% da questi.

TABELLA IV. - Parametri, errori standard e coefficienti di temperatura per la Crocoite

Parametri	(1)	Stadio di affinamento (2)	(3)	(4)	Errori standard	$h k O$	Coefficienti di temperatura $h O l$	$O k l$
<i>Fb</i>	<i>x</i>	0,220	0,2225	0,2216	0,0002	B_{11} 0,20	B_{11} 1,15	B_{22} 1,02
	<i>y</i>	0,150	0,1462	0,1453	0,0002	B_{22} 0,80	B_{22} 0,45	B_{33} 0,38
	<i>z</i>	0,400	0,3994	0,3976	0,0002	B_{33} 0,05	B_{33} 0,39	B_{33} 0,10
<i>Cr</i>	<i>x</i>	0,220	0,2160	0,2024	0,0014			
	<i>y</i>	0,150	0,1600	0,1650	0,0010			
	<i>z</i>	0,900	0,8830	0,8790	0,0016	B_1 0,30	B_1 1,00	B_1 0,35
O_1	<i>x</i>		0,037	0,020	0,001			
	<i>y</i>		0,068	0,098	0,002			
	<i>z</i>		0,703	0,695	0,002	B_1 2,00	B_1 1,00	B_1 0,10
O_2	<i>x</i>		0,130	0,119	0,001			
	<i>y</i>		0,339	0,336	0,005			
	<i>z</i>		0,010	0,096	0,003	B_1 0,50	B_1 0,10	B_1 3,00
O_3	<i>x</i>		0,263	0,265	0,003			
	<i>y</i>		0,483	0,493	0,003			
	<i>z</i>		0,450	0,450	0,005	B_1 2,00	B_1 1,80	B_1 0,50
O_4	<i>x</i>		0,403	0,403	0,004			
	<i>y</i>		0,219	0,218	0,002			
	<i>z</i>		0,800	0,780	0,001	B_1 0,90	B_1 0,05	B_1 2,50
<i>R</i>	$hk0$	0,214	0,145	0,075				
	$h0l$	0,207	0,155	0,130				
	$0kl$	0,183	0,139	0,107				
<i>B</i>	$hk0$	0,00	0,94	0,94				
	$h0l$	0,00	1,25	1,25				
	$0kl$	0,00	1,00	1,00				

(1) Prima sintesi di Fourier F_0 con coordinate tratte dalla mappa di Patterson. — (2) Dopo tre cicli di sintesi di Fourier differenza $F_0 - F_{Pb} + Cr$ — (3) Prima sintesi di Fourier differenza $F_0 - F_C$ — (4) Stadio finale.

$$R = \frac{\sum |F_0|}{\sum [|F_0| - |F_C|]}$$

B = Coefficiente di temperatura isotropo unico per tutte le specie atomiche.

B_j = Coefficiente di temperatura isotropo attribuito al singolo atomo.

B_{33} = Coefficiente di temperatura anisotropo attribuito al singolo atomo.

Le posizioni degli atomi e gli errori standard sono dati in coordinate frazionarie: $x = \frac{X}{a_0}$, $y = \frac{Y}{b_0}$, $z = \frac{Z}{c_0}$, dove X, Y, Z , sono le coordinate in Å dell'atomo rispetto all'origine della cella di parametri a_0, b_0, c_0 .

si aggira attorno al 13% per tutti tre i piani presi in considerazione, ed il valore di R di circa il 7%, ottenuto con il contributo di tutti gli atomi in cella, non lascia dubbi sulla localizzazione degli atomi di ossigeno.

Descrizione della struttura

Analogamente a quanto si osserva nella struttura di altri cromati, l'atomo di cromo nella crocoite ha coordinazione quattro e precisamente si trova al centro di un tetraedro ai cui vertici sono situati quattro atomi di ossigeno. L'osservazione delle distanze interatomiche e degli angoli di legame, riportati nelle tabelle V e VI, mostra che il tetraedro CrO_4 è notevolmente distorto, anche se si considerano i limiti di errore, calcolati secondo Cruickshank e Robertson (9). Un'analogha distorsione

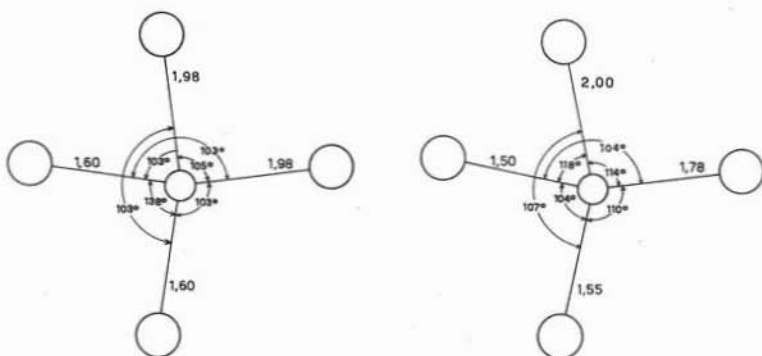


Fig. 6. — Distanze interatomiche ed angoli di legame nel tetraedro CrO_4 : secondo Bujor, a sinistra; secondo Quareni-De Pieri, a destra.

nel gruppo CrO_4 è stata riscontrata nella struttura del cromato di ammonio da Bujor (6) (fig. 6), ed una di entità molto inferiore da Miller (18) nel cromato di sodio anidro. Nel proporre una struttura della modificazione rombica del cromato di piombo, Collotti, Conti e Zocchi (7) hanno ammesso che il tetraedro CrO_4 sia perfettamente regolare, però senza poter controllare con proiezioni di Fourier la loro ipotesi.

Il piombo è circondato da sette gruppi CrO_4 , i cui atomi di cromo si trovano a distanze dal piombo comprese fra 3,23 Å e 4,24 Å (vedi tabella V). Considerando come coordinati dal piombo quegli ossigeni che distano da esso al massimo 3,31 Å, si nota che tre tetraedri CrO_4 hanno due ossigeni su quattro coordinati anche dal piombo e che gli altri

TABELLA V

*Distanze interatomiche e loro deviazione standard*Tetraedro (CrO_4)

$Cr-O_1$	$2,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$Cr-O_2$	$1,55 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$Cr-O_3$	$1,78 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$Cr-O_4$	$1,50 \pm 0,03 \text{ \AA}$

Distanze tra Pb e O

$Pb-O_1$	$2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$Pb-O_2$	$3,31 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$Pb-O_3$	$2,64 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$Pb-O_4$	$3,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$Pb-O'_1$	$2,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$Pb-O'_4$	$2,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$Pb-O'_3$	$2,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$Pb-O''_2$	$2,73 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$Pb-O''_3$	$3,05 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$Pb-O''_1$	$2,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Distanze tra Pb e Cr

$Pb-Cr_1$	$3,233 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_2$	$3,573 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_3$	$3,679 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_4$	$4,234 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_5$	$3,985 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_6$	$4,243 \text{ \AA}$
$Pb-Cr_7$	$3,968 \text{ \AA}$

TABELLA VI

Angoli di legame nel tetraedro (CrO_4)

O_1CrO_2	$106,7^\circ \pm 1^\circ$
O_1CrO_4	$118,5^\circ \pm 2^\circ$
O_1CrO_3	$113,9^\circ \pm 1^\circ$
O_3CrO_4	$103,6^\circ \pm 1,5^\circ$
O_2CrO_4	$103,6^\circ \pm 2^\circ$
O_2CrO_3	$110,0^\circ \pm 2^\circ$

quattro tetraedri hanno un solo ossigeno su quattro coordinato dal piombo. Tutti gli altri ossigeni giacciono ad una distanza dal piombo

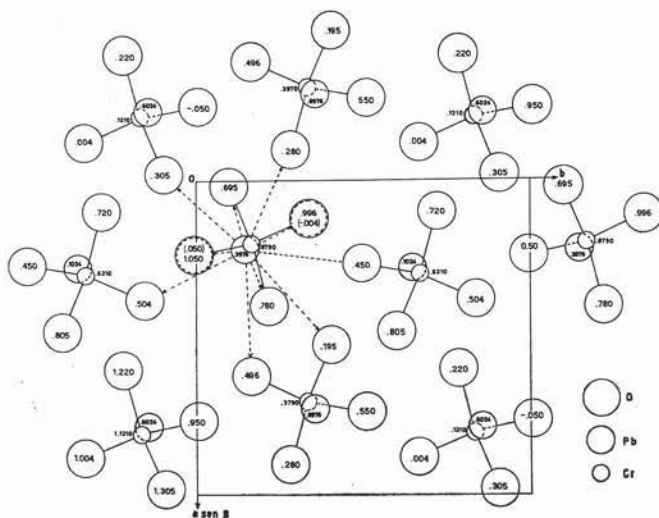


Fig. 7. — La struttura della crocoite proiettata lungo [001].

superiore a 4,28 Å. Pertanto abbiamo dieci ossigeni che circondano il piombo; i valori delle distanze di questi dieci sono riportati in tabella V.

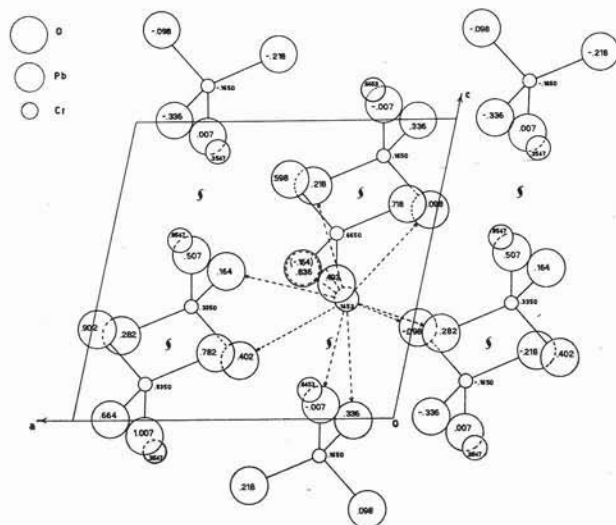


Fig. 8. — La struttura della crocoite proiettata lungo [010].

Nelle Tabelle Internazionali (15) viene riportata una variazione delle distanze $Pb-O$, per coordinazione dodici, da 2,53 a 3,20 ($\pm 0,05$) Å con un valore medio di 2,82 Å. Le distanze da noi trovate rientrano in questo intervallo di variazione eccetto $Pb-O_1$ e $Pb-O_2$ che sono rispettivamente di 2,30 Å e di 3,31 Å. Il valore medio da noi calcolato, 2,82 Å, corrisponde esattamente.

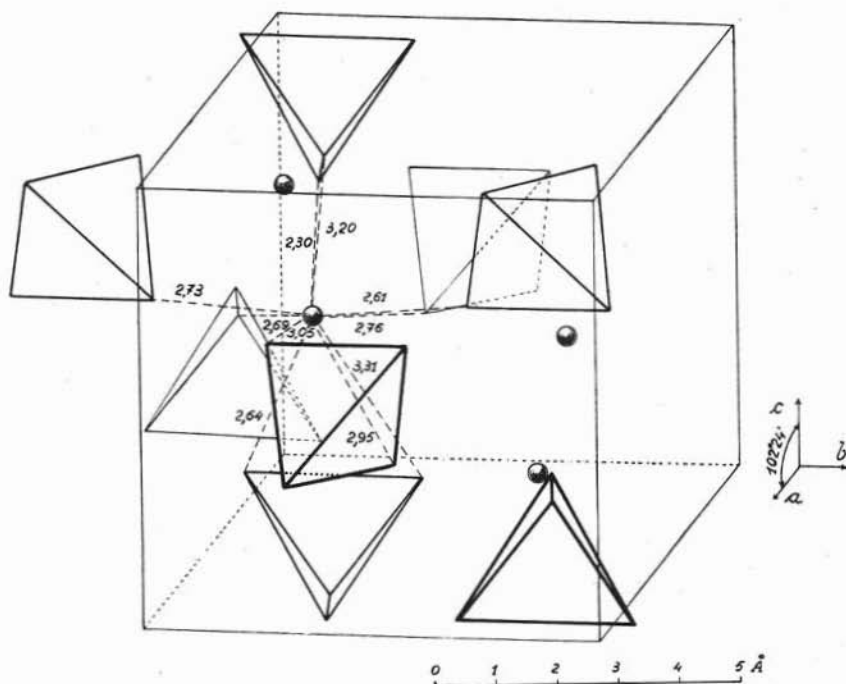


Fig. 9. — Proiezione assonometrica della struttura della crocoite che mostra la disposizione spaziale dei tetraedri CrO_4 e degli atomi di piombo.

Proiezioni della struttura della crocoite lungo $[001]$ e $[010]$ sono riportate nelle figure 7 e 8; la figura 9 invece rappresenta una proiezione assonometrica della struttura stessa.

Desideriamo esprimere il nostro più vivo ringraziamento al Dott. M. Mammi del Centro di Strutturistica Chimica del C.N.R. presso la Università di Padova, per l'assidua assistenza durante lo svolgimento di questo lavoro, ed al prof. G. Gottardi per la discussione dei risultati.

Padova, Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università
e Centro Studi di Petrografia e Geologia del C.N.R.

B I B L I O G R A F I A

- (1) BOND W. L., *Making small spheres*. Rev. Sci. Instr. 22, 344-345 (1951).
- (2) BOOTH A. D., *Fourier Technique in X-Ray organic structure analysis*. Cambridge at the University Press (1948).
- (3) BRILL R., *Über das Gitter von Bleichromat*. Zeits. f. Krist. 77, 506 (1931).
- (4) BRODY S. B., *An X-Ray Investigation of the structure of Lead Chromate*. Journal of chemical physics, 10, 650 (1942).
- (5) BUERGER M. J., *Crystal-structure analysis*. John Wiley and Sons, Inc. New York-London (1960).
- (6) BUJOR D. J., *Die Struktur des Ammoniumchromates $(NH_4)_2CrO_4$. II*. Zeits. f. Krist. 105, 364 (1944).
- (7) COLLOTTI G., CONTI L. and ZOCCHI M., *The structure of the orthorhombic modification of Lead chromate $PbCrO_4$* . Acta Cryst. 12, 416 (1959).
- (9) CRUICKSHANK D. W. J. and ROBERTSON A. P., *The comparison of theoretical and experimental determinations of molecular structure, with applications to naphthalene and anthracene*. Acta Cryst. 6, 698-705 (1953).
- (8) CRUICKSHANK D. W. J., *The accuracy of Atomic Co-ordinates Derived by Least-Squares or Fourier Methods*. Acta Cryst. 2, 65, 154 (1949).
- (10) DE WOLFF, in *X-Ray powder Data File*, cartellino 8-209.
- (11) EVANS H. T. and EKSTEIN M. G., *Tables of absorption factors for spherical crystals*. Acta Cryst. 5, 540-542 (1952).
- (12) FORSYTH J. B. and WELLS M., *On an analytic approximation to the atomic scattering factor*. Acta Cryst. 12, 412 (1959).
- (13) GLISZCZYNSKI S. VON, *Beitrag zur « Isomorphie » von Monazit und Krokoit*. Zeits. f. Krist. 117, 259 (1962).
- (14) GOSSNER B. und MUSSGNUM F., *Über Krokoit, Lautarit und Dietzeit und deren Kristallographische Beziehungen*. Zeits. f. Krist. 75, 410 (1930).
- (15) *International Tables for X-Ray Crystallography: III°*. Kynoch press., Birmingham, England (1962).
- (16) LIPSON H. and COCHRAN W., *The determination of crystal structures. III*. G. Bell and Sons LTD, London (1953).
- (17) MAMMI M., BARDI R. and BEZZI S., *Systematic errors in the determination of X-Ray diffraction intensities by photographic techniques*. Abstracts of sixth international congress and symposia of international union of crystallography. Rome, 9-18 september (1963).
- (18) MILLER J. J., *The Crystal Structure of Caesium chromate Cs_2CrO_4* . Zeits. f. Krist. 99, 32 (1938).
- (19) MROSE M. E., in PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C., *Dana's System of Mineralogy, II°*. John Wiley and Sons, Inc., New York (1951).
- (20) PISTORIUS C. W. F. T. and PISTORIUS M. C., *Lattice constants and thermal-expansion properties of the chromate and selenate of Lead, Strontium and Barium*. Zeits. f. Krist. 117, 259 (1962).