

## Struttura della valentinite

La valentinite, modificazione ortorombica del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , fu studiata da M. J. Buerger nel 1936 [3] il quale stabilì che la struttura di questo minerale consiste di catene isolate estendentisi indefinitamente nella direzione dell'asse  $c$  (Fig. 1). Questa struttura, se rendeva ben conto della perfetta sfaldatura nella zona prismatica, appariva poco convincente per alcune delle distanze Sb-O che risultavano di circa  $1.30 \text{ \AA}$ , molto inferiore cioè alla distanza Sb-O prevedibile. Pertanto successivamente nel 1938 [4] lo stesso Buerger insieme con Hendricks riesaminò la struttura tutta della

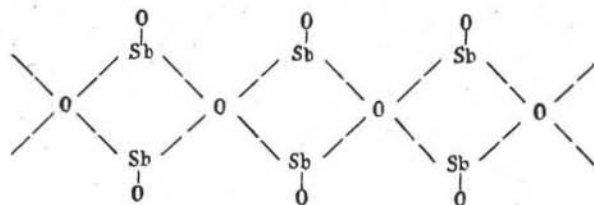


Fig. 1 — Struttura della  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ortorombica (valentinite) secondo Buerger (1936).

valentinite. Avendo confermati gruppo spaziale e dimensioni della cella elementare, ma avendo ottenuti per le coordinate degli ioni valori diversi dai precedenti, gli AA. giunsero alla conclusione che la valentinite è costituita di catene (Fig. 2) che si estendono nella direzione dell'asse  $c$  lungo gli assi di simmetria binari. Secondo questa nuova struttura, che anch'essa rende bene conto della perfetta sfaldatura prismatica, le distanze Sb-O entro una singola catena sono di circa  $2,00 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup>, valore che è in accordo con quello

(<sup>1</sup>) Come nota anche Byström, nel lavoro di Buerger e Hendricks una distanza Sb-O di  $2,01 \text{ \AA}$ , è data, per errore, uguale a  $3,05 \text{ \AA}$ ; ciò non infirma però le conclusioni alle quali si perviene in quanto da tutto il contesto risulta chiaramente che trattasi di un errore di trascrizione o di stampa.

previsto teoricamente, ma è alquanto inferiore a quello trovato in precedenza da Bozorth [2] per la distanza Sb-O nella senarmonite, modificazione cubica del  $Sb_2O_3$ . Le singole catene nella valentinite sono disposte fra loro, a causa del centro di simmetria, in modo tale che gli atomi di antimonio vengono circa opposti agli atomi di ossigeno delle catene vicine e le catene sono tenute distanziate dai contatti O-O di circa 2,54 Å. Più recentemente Byström [5], notando che esiste una analogia fra atomi di Sb nella modificazione ortorombica del  $Sb_2O_3$ , atomi di Pb nel PbO ortorombico e atomi di Pb bivalente nel  $Pb_3O_4$  tricordinato, ha ritenuto che, pur essendo esatte le caratteristiche strutturali determinate da Buerger e Hendricks, ne è sbagliata la loro interpretazione. Secondo Byström in ogni quadrante alterno della struttura vi è una molecola finita della composizione  $Sb_4O_6$  con le distanze Sb-O di 2.00 Å entro la molecola e le singole molecole sono legate fra loro da forze più deboli.

In vista di questa divergenza di opinioni ho ritenuto opportuno riprendere lo studio completo della struttura della valentinite cercando di applicare invece del metodo del « trial and error » finora seguito, quello più esatto dell'analisi fourier; sono stato indotto a ciò anche dalla considerazione che, mentre da una parte, avrei in tal modo verificato per altra via i risultati ottenuti dai precedenti AA., dall'altra, avrei potuto controllare se e fino a quale punto le analisi patterson e fourier siano applicabili nel caso della coesistenza di atomi a peso atomico molto diverso. Mediante le proiezioni patterson sui tre piani pinacoidali, confermato il gruppo spaziale e le dimensioni della cella unitaria, ho potuto stabilire che la disposizione degli atomi di antimonio già determinata da Buerger e Hendricks era non solo esatta, ma anche l'unica possibile in accordo con i dati sperimentali<sup>(1)</sup>. Per quanto riguarda la posizione degli atomi di ossigeno invece i patterson si sono dimostrati del tutto inadeguati allo scopo; in essi non compaiono infatti massimi relativi agli atomi di ossigeno. Era d'al-

---

(<sup>1</sup>) Sulla base delle proiezioni patterson si ottengono due diverse possibilità per le posizioni degli atomi di antimonio, possibilità che differiscono soltanto per il valore della coordinata z. L'esame dell'equinclinato relativo al piano (*h k 3*) permette però di eliminare il valore non corretto di z e di determinare quindi i parametri corretti di Sb.

tronde prevedibile la non efficacia dell'analisi patterson per la sistemazione degli atomi leggeri; un calcolo approssimativo del contributo medio dei diversi atomi mette in visfa che il contributo dell'ossigeno è in media inferiore al 2 % del totale mentre il rimanente 98 % è dovuto agli atomi di antimonio; il contributo dell'ossigeno rientra quindi nel campo della variazione dovuta all'errore sperimentale; è pertanto ovvio che le distanze fra atomi di ossigeno non possono essere messe in vista da massimi sufficientemente intensi nella proiezione patterson, salvo il caso, si intende, che tale distanza si ripeta un numero sufficiente di volte nella cella elementare.

A riprova di tale risultato negativo ho eseguito, relativi al piano  $xy$ , un patterson con i valori delle riflessioni calcolate per le posizioni degli atomi di antimonio ed un altro patterson portando in calcolo gli ossigeni secondo la disposizione ad essi data da Buerger e Hendricks. I patterson in tal modo ottenuti presentano ambedue soltanto i massimi già riscontrati con il patterson ottenuto dai dati sperimentali.

Per la determinazione della posizione degli atomi di ossigeno ho potuto ricorrere però all'analisi fourier<sup>(1)</sup> e ciò perchè, essendo nota la posizione degli atomi di antimonio, risultava determinato il segno di tutti gli F: il contributo dell'ossigeno, anche ammesso per ogni effetto come il massimo possibile e di segno contrario, non sarebbe stato sufficiente a modificare il segno di nessuno degli F.

I valori ottenuti per le coordinate degli atomi di ossigeno così calcolati risultano in buon accordo con quelli di Buerger e Hendricks.

Nella interpretazione dei dati strutturalistici così ottenuti per stabilire se trattasi di catene di estensione infinita (Buerger e Hendricks) o di molecole  $Sb_4O_6$  (Byström) dalla proiezione sul piano  $xz$  della cella elementare (Fig. 2) risulta che effettivamente esiste in ogni quadrante alterno un complesso  $Sb_4O_6$ ; ma questo, a differenza di quanto afferma Byström, non costituisce una molecola isolata, bensì una porzione di catena aperta che si collega

---

(<sup>1</sup>) Nell'analisi fourier il contributo degli atomi dell'ossigeno è in media il 20 % e questo valore è superiore alla variazione dovuta all'errore sperimentale; nella proiezione fourier quindi le posizioni degli atomi di ossigeno possono essere messe in vista da massimi sufficientemente grandi.

a frazioni uguali delle celle superiori e inferiori con un legame Sb-O la cui distanza è ancora  $2 \text{ \AA}$ . Risulta infatti vero che l'atomo  $\text{Sb}_I \left( \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z \right)$  dista di  $2 \text{ \AA}$  circa dagli atomi  $\text{O}_I$  ( $1/4, 1/4, u$ ),  $\text{O}''_{II} \left( \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z \right)$  e  $\text{O}'_{II} \left( x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \right)$ ; si deve però notare che la coordinata  $z$  dell'atomo  $\text{O}''_{II}$  è  $-0.139$ ,

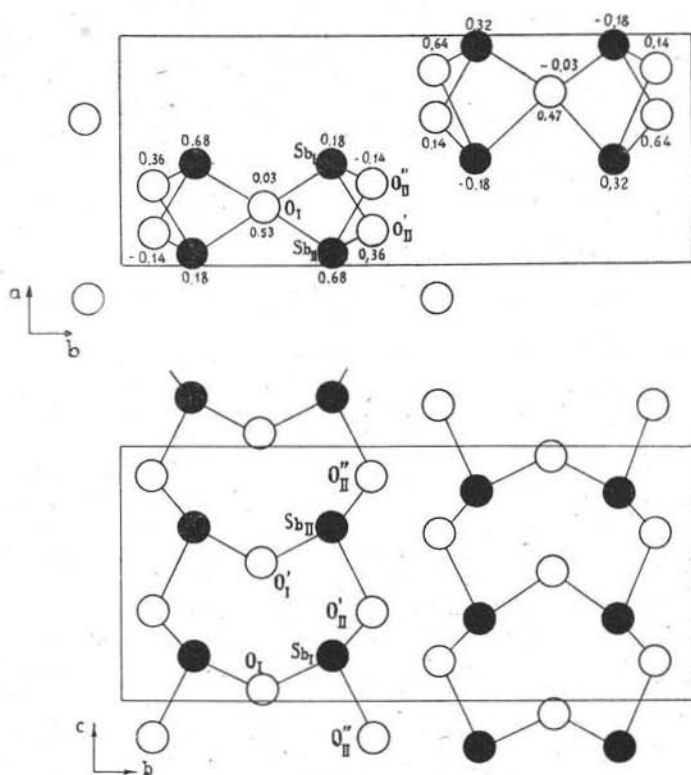


Fig. 2 — Struttura della  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ortorombica (valentinite) secondo Buerger e Hendricks (1938).

cioè l'atomo  $\text{O}''_{II}$  con il quale l'antimonio è collegato è nella cella inferiore mentre l'atomo  $\text{O}'_{II}$  appartenente alla cella in esame e quindi con coordinata  $z = 0.861$  ha una distanza dell'atomo di antimonio di  $4.77 \text{ \AA}$ . Se si considera ora l'atomo  $\text{Sb}_{II} \left( x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \right)$ ,

si vede analogamente che esso è collegato con l'atomo  $O'_I$  ( $1/4, 1/4, \frac{1}{2} + z$ ) con l'atomo  $O''_{II}$  ( $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ) e con l'atomo  $O''_{II}$  ( $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ ); in questo caso l'atomo  $O''_{II}$  è l'atomo che appartiene alla cella elementare in esame. Resta pertanto esclusa la possibilità dell'esistenza di molecole isolate e resta confermata di conseguenza la struttura a catene infinite.

Allo scopo di conoscere se nella modificazione ortorombica ed in quella cubica del  $Sb_2O_3$  le distanze Sb-O hanno lo stesso valore, ho riesaminata anche la struttura della senarmonite. Questa struttura fu studiata nel 1923 da Bozorth che stabilì che la cella elementare risulta di molecole  $Sb_4O_6$  disposte con i loro centri nei punti di un reticolo tipo diamante; la minima distanza Sb-O risulta di 2.2 Å. Nel 1937 Buerger e Hendricks avendo studiato la struttura della valentinite ed avendo ritrovata in questa la distanza Sb-O uguale a 2.0 Å, posero la questione se anche nelle senarmonite la reale distanza Sb-O non fosse di 2.0 Å e quindi se la struttura di Bozorth non dovesse essere considerata inesatta. Nel 1942 Almin e Westgren [1] riesaminarono tale struttura e, mentre confermarono gruppo spaziale, dimensioni della cella e posizione degli atomi di antimonio, per gli atomi di ossigeno trovarono che essi occupano posizioni leggermente diverse da quelle ammesse da Bozorth. Secondo i nuovi parametri, la distanza Sb-O risulta 2.00 Å in accordo con quella trovata da Buerger e Hendricks nella valentinite.

Sebbene i risultati di Almin e Westgren siano molto attendibili, è da osservare: che questi autori non danno notizie sul materiale impiegato per la loro determinazione, non accennando ad una eventuale anisotropia del materiale stesso; che essi ammettono senz'altro che gli atomi di ossigeno si trovano in 48 posizioni equivalenti mentre a priori non possono escludersi altre possibilità; che essi ricercano il valore delle coordinate degli atomi di ossigeno intorno al valore proposto da Bozorth e che infine non utilizzano nè il metodo dell'analisi patterson nè quello dell'analisi fourier.

Il materiale da me utilizzato per questo studio è un cristallino isotropo proveniente dai forni di fusione della miniera di Su

Suergiu in Sardegna. Il metodo seguito, basato sulle proiezioni patterson e fourier, è lo stesso indicato sommariamente per la valentinite. Confermato il gruppo spaziale e le dimensioni della cella elementare, con l'analisi patterson, ho stabilito che i 22 atomi di antimONIO occupano 32 posizioni equivalenti con  $x = 0.125$ ; con il confronto delle intensità sperimentali e calcolate ho affinato tale risultato, ottenendo per  $x$  il valore 0.115 in ottimo accordo con i risultati di Bozorth.

Per gli atomi di ossigeno, l'analisi fourier ha permesso di riconoscere che essi occupano 48 posizioni equivalenti con  $y = 0.125$ ; il confronto tra le intensità sperimentali e quelle calcolate ha infine permesso di correggere il valore  $y$  riportandolo al valore 0.19 in accordo con i risultati di Almin e Westgren <sup>(1)</sup>.

Roma, Istituto di Mineralogia dell'Università.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] ALMIN K. E. e WESTGREN A., *The lattice parameters of the cubic  $As_2O_3$  and  $Sb_2O_3$* . Archiv F. Kemi, Mineralogi och Geologi Band 15 B. H. 5 N. 22.
- [2] BOZORTH R. M., *The crystal structures of the cubic form of arsenious and antimonious oxides*. J. Amer Chem. Soc. 45 (1923) 1621.
- [3] BUERGER M. J., *The crystal structure of Valentinite*. Am. Min. 21 (1936), 206 e Zeit. F. Min. Struct. 1936, 20, 132.
- [4] BUERGER M. J. e HENDRICKS St. B., *The crystal structure of Valentinite (Orthorhombic  $Sb_2O_3$ )*. Zeit. f. Krist. u. Min. XCVIII, 1938, 1-30.
- [5] BYSTRÖM A., *Stereochemistry of lead*. Arkiv for Kemi, Min. och Geol. 25, 5 Stoccolma 1948.

---

(1) Nel corso del presente lavoro ho tentato anche di stabilire mediante i raggi X una differenza tra senarmonite otticamente isotropa ed anisotropa. A tale scopo ho confrontato gli spettri delle polveri delle due varietà: essi sono risultati perfettamente identici non mostrando alcuna differenza nè nelle distanze, nè nelle intensità delle singole linee. È forse da ritenere, sulla base di questo risultato, che, se fra le due esiste una differenza, questa risiede soltanto nella posizione degli atomi di ossigeno.