

STRUTTURA DEL VANADITO, CROMITO
 E FERRITO MONOCALCICI

(Riassunto)

Questo studio fa seguito ai lavori di Burdese ⁽¹⁾ ⁽²⁾ sui cromiti e ferriti di calcio. I composti CaR_2O_4 , in cui R è V⁽³⁾, Cr o Fe, sono isomorfi. Abbiamo adottato un'orientazione assiale diversa da quella di Burdese, scambiando tra loro gli assi x e y , per mettere in evidenza le relazioni con la struttura affine, ma non isomorfa, di CaTi_2O_4 ($a_0 = 9,727 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,976 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,136 \text{ \AA}$, gruppo spaziale $D_{2h}^{17} - Bbmm$), descritta anteriormente ⁽⁴⁾. Le fasi di CaR_2O_4 (R = V, Cr, Fe) stabili a temperatura ordinaria appartengono al gruppo spaziale $D_{2h}^{16} - Pbnm$; $Z = 4$. I valori delle rispettive costanti reticolari in Å sono i seguenti:

	a_0	b_0	c_0
CaV_2O_4	10,66	9,20	3,01
CaCr_2O_4 ⁽¹⁾	10,58	9,03	2,96
CaFe_2O_4 ⁽²⁾	10,60	9,16	3,01

Le difficoltà incontrate nella risoluzione della struttura provengono specialmente dal fatto che l'assestamento degli atomi di ossigeno non è compatto, e che la simmetria delle posizioni degli atomi pesanti R (R = V, Cr, Fe) è superiore alla simmetria del gruppo spaziale.

I segni dei fattori di struttura sono stati determinati con il metodo statistico ⁽⁵⁾, ed in via accessoria mediante il procedimento classico delle ineguaglianze di Harker e Kasper ⁽⁶⁾: il metodo statistico è risultato tuttavia il più efficace. Sono state effettuate proiezioni e sezioni di

⁽¹⁾ A. BURDESE, Atti Acc. Sc. di Torino, 86, 314 (1952).

⁽²⁾ A. BURDESE, La Ric. Scient., 22, 259 (1952).

⁽³⁾ H. BOZON, Thèse, Grenoble (1950).

⁽⁴⁾ F. BERTAUT e P. BLUM, Acta Cryst., in corso di stampa.

⁽⁵⁾ F. BERTAUT, Comptes Rendus, Ac. Sc., Paris, 240, 152, 272 e 938 (1955); Acta Cryst., 8, 537-548 e 823-832 (1955).

⁽⁶⁾ D. HARKER e J. S. KASPER, Acta Cryst., 1, 70 (1948).

serie di Fourier per via ottica, grazie al fotosommatore armonico di von Eller (⁷).

Precisiamo qui appresso le coordinate finali degli atomi, relative alla struttura del vanadato di calcio, che differiscono leggermente da quelle ottenute in prima approssimazione (⁸).

Posizioni 4c del gruppo spaziale D_{2h}^{16} — $Pbnm$:

$$x, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}.$$

V_I ($x = 0,109$; $y = 0,068$), V_{II} ($x = -0,106$; $y = -0,423$),
Ca ($x = 0,350$; $y = 0,242$), O_I ($x = -0,148$; $y = -0,211$), O_{II} ($x = -0,484$; $y = -0,110$), O_{III} ($x = 0,225$; $y = 0,470$), O_{IV} ($x = -0,420$; $y = -0,427$).

Per tenere conto delle vibrazioni termiche, si sono adottati nel fattore di Debye $\exp(-\alpha \sin^2 \vartheta)$ i valori seguenti di α : $\alpha = 0,05$ per il vanadio, 0,26 per il calcio e 0,51 per l'ossigeno. Le corrispondenti ampiezze di vibrazione $\sqrt{u^2}$ sono di 0,07 Å, 0,15 Å e 0,22 Å rispettivamente.

Il fattore di attendibilità R è risultato quindi uguale a 0,14 per la zona dei riflessi ($hk0$).

Gli atomi di vanadio sono di due tipi (V_I e V_{II}), ma coordinano in modo identico, ottaedricamente, gli atomi di ossigeno. La figura di coordinazione intorno al calcio è abbastanza singolare. Consta di 9 atomi di ossigeno, di cui 6 si trovano ai vertici di un prisma retto pseudotrigonale di altezza c_0 , e 3 ai vertici di un triangolo centrato approssimativamente sul calcio e parallelo alle basi del prisma suddetto, ma ruotato rispetto a queste di circa 60°.

Il presente studio fa parte di un programma più generale di ricerche, intese a determinare le strutture dei prodotti derivanti dalla combinazione degli ossidi dei metalli di transizione con quelli degli alcalino-terrosi. Una Memoria più dettagliata sarà pubblicata nel « Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie ».

Uno di noi (G. M.) tiene a ringraziare il Ministero della Pubblica Istruzione, per la concessione di una borsa di studio per l'estero, ed il chiarissimo Prof. L. Néel, Direttore del « Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal », per l'ospitalità offertagli all'Institut Fourier di Grenoble.

(⁷) G. VON ELLER, *Comptes Rendus, Ac. Sc., Paris*, 232, 1122 (1951); *Bull. Soc. Fr. Min.*, 78, 157 (1955).

(⁸) F. BERTAUT, P. BLUM e G. MAGNANO, *Comptes Rendus, Ac. Sc., Paris*, 241, 757 (1955).