ENCLOSE WITH ITEM

Return to: British Library, Boston Spa, Wetherby, LS23 78Q if no other library indicated

Periodico di Mineralogia – Roma Anno 42, 1973, fase. 3, pagg. 335-345 BW44982Y+

22.-7-1975 5

Return Date

G. GIUSEPPETTI e C. TADINI

Riesame della struttura cristallina della nadorite: PbSbO₂Cl^(*)

RIASSUNTO. — È stata riesaminata la struttura cristallina della nadorite PbSbO₂Cl e raffinata su dati fotografici fino a R = 0.055. Nella struttura di questo minerale il piombo presenta coordinazione otto, secondo un antiprisma con distanze Pb--O = 2.542 Å e Pb--Cl di 3.137 e 3.256 Å. L'antimonio è legato a quattro ossigeni con una distanza Sb--O = 2.073 Å ed è posto al vertice di una piramide a base rettangolare. Sia gli antiprismi che le piramidi formano catene parallele ad a e a c.

La struttura risulta costituita da strati metallo-ossigeno (M, 2O, M) normali all'asse b ed intervallati da uno strato formato da atomi di cloro.

ABSTRACT. — The crystal structure of nadorite $PbSbO_2Cl$ has been re-examined and refined (final R factor 0.055) using three-dimensional Weissenberg data. The Pb atom forms an antiprism with distances Pb-O = 2.542 Å and Pb-Cl = 3.137 and 3.256 Å. The antimony atom is placed at the vertex of a rectangular pyramid with a distance Sb-O = 2.073 Å.

Antiprisms and pyramides form chains parallel to [100] and [001] axes. The structure is characterized by metal-oxygen layers (M, 2O, M) interleaved by clorine layers.

INTRODUZIONE

Sillen e collaboratori hanno pubblicato negli anni 1940-42 diversi studi sulla struttura cristallina di ossialogenuri, le cui impalcature strutturali appaiono strettamente simili tra loro per la presenza di doppi strati di atomi metallici fra i quali sono compresi gli atomi di ossigeno [strati (M, 2O, M)]; tali doppi strati sono intervallati da uno, due oppure tre strati di alogeno, da cui deriva la denomina-

(*) Lavoro presentato dal Prof. F. Mazzi.

Periodico di Mineralogia, XLII.

zione di composti X_1 , X_2 e X_3 rispettivamente. Tra i composti di tipo X_1 si trovano minerali come la perite PbBiO₂Cl, la blixite Pb₂(O, OH)_{<2}Cl e la nadorite PbSbO₂Cl. Il primo studio eseguito da Sillen e Melander [10] su composti naturali di ossialogenuri riguardava la nadorite; gli stessi Autori hanno preso in considerazione anche la fase tetragonale dello stesso composto, preparata per sintesi, mettendone in evidenza l'analogia strutturale con la nadorite rombica. Sulla nadorite questi Autori hanno inoltre determinato le posizioni atomiche del piombo e dell'antimonio attraverso l'interpretazione di sintesi di Patterson bidimensionali e ricavato, in base a considerazioni spaziali, le più probabili coordinate atomiche degli atomi di cloro e di ossigeno.

Recentemente Gabrielson *et al.* [6] hanno pubblicato uno studio riguardante la blixite e Gillberg [7] uno sulla perite, classificata quest'ultima dallo Strunz [13] nel gruppo «mendipite-nadorite» isotipa con la nadorite. La perite e la blixite cristallizzano, come la nadorite, nel sistema rombico, classe bipiramidale, con costanti reticolari tra loro paragonabili (nella blixite il valore di c è circa il doppio). Il lavoro condotto sulla perite, naturale e sintetica, dalla Gillberg, facendo uso fondamentalmente della metodologia delle polveri e di un fotogramma di Weissenberg equatoriale lungo c, ha portato l'autrice a concludere per una stretta analogia strutturale tra la perite e la nadorite. Lo studio di Gabrielson *et al.* sulla blixite ha condotto alle stesse conclusioni.

Poiché nei lavori precedentemente citati rimanevano incerte le posizioni atomiche del cloro e dell'ossigeno, abbiamo ritenuto cosa positiva riprendere lo studio strutturale della nadorite, partendo da dati sperimentali più completi.

RICERCHE SPERIMENTALI

Il cristallo di nadorite scelto per lo studio strutturale consiste in un piccolissimo frammento cristallino a forma di parallelepipedo allungato secondo c e di dimensioni $0,013 \times 0,085 \times 0,300$ cm, prelevato da un campione proveniente da Djebel Nador (Algeria) e messo gentilmente a disposizione dal Museo di Storia Naturale di Milano, che sentitamente ringraziamo.

I parametri della cella elementare sono stati raffinati con il metodo dei minimi quadrati partendo da misure di valori di 20

2

337

eseguite su spettri di polvere (radiazione CuK_{α}). I valori così ottenuti, in buon accordo con quelli già trovati in letteratura, risultano:

a = 5.603(5) Å ; b = 12.245(8) Å ; c = 5.448(7) Å . Il gruppo spaziale è Cmcm; Z = 4; $D_x = 7.02$ g/cm³.

I lati $b \in c$ della cella elementare sono stati invertiti rispetto a quelli riportati da Sillen e Melander al fine di adeguarsi all'orientamento convenzionale delle Tabelle Internazionali.

I riflessi tridimensionali sono stati raccolti mediante fotogrammi di Weissenberg equi-inclinati con indice di livello l variabile da o a 4, utilizzando la radiazione CuK_a. In totale sono stati registrati 209 riflessi indipendenti (80 % circa della sfera limite), 25 dei quali sono risultati troppo deboli per essere misurati. Le intensità sono state corrette per lo sdoppiamento $\alpha_{\rm r} - \alpha_{\rm z}$, per i fattori di Lorentzpolarizzazione e per l'assorbimento ($\mu = 1513$ cm⁻¹), utilizzando il programma di Ciani, Manassero e Sansoni [1].

L'analisi strutturale è stata iniziata calcolando una sintesi di Patterson tridimensionale con la quale si è potuto rapidamente confermare le coordinate del piombo e dell'antimonio; una successiva sintesi di densità elettronica, ottenuta con le coordinate di tali atomi, ha permesso di individuare le posizioni degli atomi di cloro e di ossigeno. Un primo calcolo dei fattori di struttura, condotto con le coordinate di tutti gli atomi presenti nella cella, ha dato un indice di discordanza R = 0.141. A questo punto è stato iniziato il raffinamento della struttura con il metodo dei minimi quadrati a matrice completa, con fattori termici isotropi; dopo alcuni cicli l'indice di discordanza scendeva ad un valore di R = 0.114. Altri cicli di raffinamento in cui si è tenuto conto della diffusione anomala per tutti gli atomi, introducendo tra le variabili il coefficiente di estinzione secondaria, hanno dato un valore di R = 0.087. Infine tre ulteriori cicli di raffinamento, applicando fattori termici anisotropi a tutti gli atomi, abbassavano il valore di R a 0.055 per i soli riflessi osservati e R = 0.065 per tutti i riflessi.

L'elenco dei riflessi con il confronto Fo-Fc viene riportato in Tabella I, le coordinate finali degli atomi in Tabella II, i parametri termici anisotropi e l'analisi degli stessi vengono dati rispettivamente in Tabella III e IV, in Tabella V sono riportate le distanze di legame dell'atomo di piombo e di antimonio.

TABELLA I.

Fattori di struttura della nadorite.

Per i riflessi troppo deboli per essere misurati, indicati con un asterisco, Fo deriva da 2/3 o 1/3 dell'intensità minima misurata. Gli Fc sono calcolati con la seguente formula, che tiene conto dell'estinzione secondaria [14] c della diffusione anomala:

$$Fc = \frac{\left| \left(\sum_{i} (f_i + \Delta f'_i) \cos \varphi_i \right)^2 + \left[\sum_{i} \Delta f''_i \cos \varphi_i \right]^2 \right|^2}{(1 + \beta_{(2\vartheta)} g^{I_o})}$$

Il valore finale del coefficiente d'estinzione è $g = 4.548 \cdot 10^{-6}$; nel calcolo della funzione $\beta_{(20)}$ sono stati trascurati i termini dovuti all'assorbimento.

TABELLA II.

Parametri atomici e loro deviazioni standard.

B rappresenta il fattore di temperatura equivalente isotropo secondo Hamilton [8].

	x/a	y/b	z/c	B (Ų)
Pb Sb Cl O	0 0 0 2183 (9)	0.3812 (1) 0.0795 (2) 0.7458 (9) 0	I/4 I/4 I/4 O	1.12 1.03 1.83 0.76

TABELLA III.

Parametri termici anisotropi (× 10¹) e loro deviazioni standard.

I fattori termici anisotropi sono nella forma:

 $\exp\left[-(\hbar^2\beta_{11}+k^2\beta_{22}+l^2\beta_{33}+2\hbar k\beta_{12}+2\hbar l\beta_{13}+2k l\beta_{23})\right].$

	βιτ	β2 2	β33	β12	βι3	β23
Pb Sb Cl O	81 (5) 81 (8) 133 (36) 51 (56)	21 (1) 16 (2) 32 (7) 12 (11)	92 (10) 92 (15) 163 (62) 80 (87)	0 0 0 0	0 0 0 0	0 0 11 (24)

TABELLA IV.

Analisi dei parametri termici anisotropi.

Spostamenti quadratici medi lungo i semiassi dell'elissoide (Å) e angoli (°) tra questi semiassi e gli assi della terna cristallografica.

	s.q.m.	x	β	Ŷ
РЬ	0.11	180	90	90
	0.12	90	90	0
Sb	0.13	90	- 180	90
	0.11	90	180	90
	0.11	0	90	90
CI	0.12	90 180	90 90	180 90
0	0.15 0.16 0.08	90 90	90 146	90 180 56
	0.09	0	90	90
	0.12	90	123	146

TABELLA V.

Distanze di legame (Å) e loro deviazioni standard (in parentesi).

4 (Pb-O)					•						•		•	•			•	•	•	•	2.542 (11)
2 (Pb—Cl)			•	•		•	•	•	•	•	•		٠	•	•		•			•	3.137 (6)
2 (Pb—Cl)	÷	•	•	•			•	•	•	•	•	•	•	•			•	•	•		3.256 (6)
4 (Sb-O)				•	•	•	•			•	,	·	•	•	•	•	•		•	۰.	2.073 (11)

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA

Tutti gli atomi occupano nel gruppo spaziale posizioni speciali e precisamente gli atomi di piombo, antimonio e cloro giacciono su posizioni mm con coordinate (0, y, 1/4); gli atomi di ossigeno occupano invece posizioni 2 con coordinate (x, 0, 0).

Nella struttura (fig. 1) i doppi strati (M, 2O, M), dove M rappresenta sia il piombo che l'antimonio, paralleli a (010), si estendono



Fig. 1. - Proiezione clinografica della struttura della nadorite.

fra $y = \pm 0.12$ e $y = 1/2 \pm 0.12$ con gli atomi di ossigeno a y = 0e y = 1/2. Tra due strati (M, 2O, M) sono posti gli atomi di cloro, legati solamente al piombo, che giacciono a circa 1/4 e 3/4 di b.

Il piombo presenta una coordinazione otto secondo un antiprisma avente una base rettangolare costituita da soli atomi di ossigeno con distanze O—O = 2.724 Å (nella direzione di c) e 3.157 Å (nella direzione di a). L'altra base dell'antiprisma, pressoché quadrata, è formata da soli atomi di cloro con distanza Cl—Cl = 3.909 Å e gli angoli 2 (Cl—Ĉl—Cl) sono rispettivamente 88° e 92°. Le più corte distanze Cl—O, in questo poliedro, risultano di 3.662 e 3.661 Å (fig. 2). I legami Pb—O possono ritenersi di tipo covalente, come



dimostrano le distanze Pb—O di Tabella V, mentre i legami Pb—Cl risultano di tipo parzialmente ionico; si può pensare che la rottura di questo legame determini la perfetta sfaldatura parallela a (010) presentata dal minerale.

Ciascun atomo di cloro a sua volta è circondato da quattro atomi di piombo secondo un tetraedro.

La coordinazione presentata dall'antimonio si dimostra piuttosto interessante. Questo atomo è legato a quattro ossigeni equivalenti (Sb-O = 2.073 Å), posizionati rispetto all'antimonio dalla stessa parte e complanari, formando così una piramide a base rettangolare

[8]

con distanze O—O = 2.446 Å (nella direzione di a) c 2.724 Å (nella direzione di c).

Tale coordinazione può essere tuttavia paragonata a quella precedentemente riscontrata, ad esempio, negli ossialogenuri: SbOCl [2], $Sb_4O_5Cl_2[3], Sb_8O_{10}(OH)_2X_2[4] \in Sb_8O_8(OH)_4(OH)_{2-x}(H_2O)_{1+x}Cl_{2+x}[5],$ e riferibile a quella del composto TeCl, [12] in cui gli atomi di cloro sono disposti secondo una bipiramide trigonale deformata con un vertice equatoriale vacante. Rispetto ad una configurazione trigonale regolare, in cui gli angoli (O-M-O) in diagonale sono di 180º e 120º, nei composti sopra citati vengono trovati corrispondenti valori angolari medi (O-Sb-O) di 143º e di 86º. Nella nadorite tali angoli misurano entrambi 124º ed i due angoli non in diagonale 82º e 72º. La configurazione geometrica che ne risulta è riferibile, come già sopra detto, ad una piramide non distorta a base rettangolare ed al cui vertice è posto l'antimonio. D'altra parte la coordinazione dell'antimonio nella nadorite potrebbe anche essere riferita a quella presentata dallo stesso atomo nel composto Ph₅Sb, in cui l'antimonio coordina i gruppi Ph secondo i cinque vertici di una piramide a base quadrata; nella nadorite però questa piramide risulterebbe con il vertice singolare vacante. Qui di seguito vengono riportati, in modo del tutto schematico, i diversi casi sopra discussi (fig. 3).

Non ci sono stretti contatti tra antimonio e cloro corrispondenti a legami covalenti, essendo la più corta distanza Sb---Cl di 3.464 Å molto maggiore di quella del composto SbCl₃ in fase gassosa e determinata da Kisliuk [9] (Sb--Cl = 2.325 Å). Lunghe distanze Sb---Cl come nella nadorite sono state trovate, ad esempio, nella onoratoite Sb₈O₁₁Cl₂ [11] e nei composti artificiali sopra citati. In particolare nei composti SbOCl e Sb₄O₅Cl₂, quando gli atomi di antimonio sono anche in grado di coordinare il cloro, le distanze di legame di tipo covalente risultano variabili da 2.29 a 2.91 Å.

Gli antiprismi (PbO₄Cl₄) e le piramidi (SbO₄) formano catene parallele sia ad a che a c. Nella direzione dell'asse a le catene sono costituite da un'alternanza di antiprismi e piramidi collegate tra di loro per mezzo di uno spigolo O—O parallelo all'asse c e con una disposizione dei cationi metallici (Pb, Sb) a zig-zag. La presenza degli assi binari, sui quali giacciono gli ossigeni, fa sì che gli stessi poliedri si ripetano nella direzione dell'asse c formando delle catene costituite in questo caso da poliedri analoghi, uniti sempre secondo uno spigolo O—O e con la stessa disposizione a zig-zag dei cationi metallici. A loro volta i poliedri del piombo risultano collegati tra



Fig. 3.

A) Bipiramide trigonale regolare con un vertice equatoriale vacante. B) Bipiramide trigonale distorta con un vertice equatoriale vacante. C) Coordinazione dell'antimonio nella nadorite. D) Coordinazione dell'antimonio nel composto Ph₅Sb.

loro nel piano (010) anche per mezzo di un vertice occupato da un atomo di cloro. Il collegamento tra strati (M, 2O, M) sovrapposti nella direzione dell'asse b avviene attraverso uno spigolo Cl—Cl che unisce due antiprismi appartenenti ciascuno a strati diversi.

Un confronto fra i dati strutturali del presente lavoro con quello di Sillen e Melander rivela che nel posizionamento degli atomi di piombo e di antimonio si ha una apprezzabile corrispondenza, mentre una visibile diversità si ha per gli atomi di cloro ma soprattutto di ossigeno. In riferimento al lavoro di Gillberg sulla perite è da notare che uguaglianze si rilevano per il piombo ed il cloro mentre sostanziali sono le differenze che riguardano l'ossigeno.

Na	dorite (G. е Т.)	Na	idorite Melan	(Sillen der)	Perite (Gillberg)					
	<i>x</i>	у	z		<i>x</i>	У	z		x	y	2	
РЬ	ο	0.3812	1/4	РЬ	o	0.380	1/4	РЬ	o	0.385	1/4	
Sb	o	0.0795	1/4	Sb	о	0.078	1/4	Bi	o	0.090	1/4	
CI	0	0.7458	1/4	CI	0	0.756	1/4	CI	o	0.75	1/4	
0	0.2138	0	0	0	0.25	o	o	0	0.25	0	0	

Per quanto riguarda i dati sulla blixite non possono essere fatte considerazioni di alcun genere in quanto gli Autori, a causa del materiale a disposizione non adatto, hanno dovuto limitarsi all'esecuzione di un fotogramma delle polveri e dall'indicizzazione dello stesso hanno ricavato le costanti reticolari.

Pavia, Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R., ottobre 1972.

[11]

BIBLIOGRAFIA

- [1] CIANI G., MANASSERO M. e SANSONI M. (1971) Absorption correction in the Weissenberg and precession geometries. « J. Appl. Cryst. », 4, 173-174.
- [2] EDSTRAND M. (1953) On the structures of antimony(III) oxidehalides, II. «Arkiv. Kemi.», 6, 89-112.
- [3] EDSTRAND M. (1947) On the structure of the antimony oxychloride $Sb_4O_5Cl_2$ and isomorphous oxybromide. « Acta Chem. Scand. », 1, 178-185.
- [4] EDSTRAND M. (1955) On the structures of antimony(111) oxide halogenides, IV. «Arkiv. Kemi.», 8, 279-298.
- [5] EDSTRAND M. (1955) On the structures of antimony(III) oxide halogenides. 111. «Arkiv. Kemi.», 8, 257-277.
- [6] GABRIELSON O., PARWEL A. and WICKMAN F. E. (1958) Blixite, a new lead-oxyhalide mineral from Långban. « Arkiv. Min. Geol. », 2, 411-415
- [7] GHLBERG M. (1960) Perite, a new oxyhalide mineral from Långban, Sweden. «Arkiv. Min. Geol. », 2, 565-570.
- [8] HAMILTON W.C. (1959) On the isotropic temperature factor equivalent to a given anisotropic temperature factor. «Acta Cryst.», 12, 609-610.
- [9] KISLIUK P. (1954) Dipole moments, nuclear quadriple coupling, and the bonding orbitals in group V-trihalides. « J. Chem. Phys. », 22, 86-98.
- [10] SILLEN L. G. e MELANDER L. (1941) X-ray studies on the oxyhalide minerals nadorite (ochrolite) PbSbO2Cl and ekdemite. «Z. Krist. ». 103, 420-430.
- [11] SGARLATA F. (1970) Struttura cristallina dell'onoratoite, un ossicloruro naturale di antimonio, « Periodico Mineral. », Roma, 39-A, 315-327.
- [12] STEVENSON D. P. e SCHOMAKER V. (1940) An electron diffraction investigation of the molecular structure of tellerium tetrachloride. « J. Amer. Chem. Soc. », **62**, 1267-1270.
- [13] STRUNZ H. (1970) Mineralogische Tabellen. Leipzig.
- [14] ZACHARIASEN W. H. (1963) The secondary extinction correction. « Acta Cryst »., 16, 1139-1144.

345