

NATTA G. E BACCAREDDA M.

Sulle cosiddette ocre di antimonio

ESTRATTO

dagli ATTI DEL IV CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA PURA ED APPLICATA
Roma e Abruzzo, Giugno 1932-X



ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CHIMICA

VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154

ROMA (101)

NATTA G. e BACCAREDDA M.

Sulle cosiddette ocre di antimonio.

Abbiamo intrapreso l'esame delle cosiddette ocre di antimonio principalmente collo scopo di risolvere il problema della struttura degli ossidi e degli acidi dell'antimonio.

I diversi ossidi dell'antimonio erano stati esaminati da Dehlinger (1), il quale giunse alla sorprendente conclusione che gli ossidi Sb_2O_4 e Sb_2O_5 posseggono strutture cristalline molto simili ed eguali volumi molecolari, mentre il volume molecolare del Sb_6O_{13} risulta triplo di quello degli ossidi precedenti. Pure l'ossido Sb_2O_3 presenterebbe una struttura reticolare simile a quella del Sb_2O_5 , ma un volume molecolare notevolmente maggiore (2).

Dehlinger ha basato le sue conclusioni sulla quasi identità dei fotogrammi dei diversi ossidi.

Questi risultati contrastano con i valori sperimentali delle densità degli ossidi Sb_2O_5 e Sb_2O_4 .

Infatti la densità teorica dell'ossido Sb_6O_{13} dovrebbe essere superiore a quella del Sb_2O_4 ; quella del Sb_2O_5 dovrebbe essere ancora più alta (superiore ad 8) contrariamente a tutti i dati sperimentali, che portano per questo composto a densità comprese tra 4,8 e 5,8.

Questa anomalia diventa ancora più rimarchevole se si considerano gli idrati degli ossidi di antimonio. Quest'ultimi infatti presentano, se esaminati coi raggi X, la stessa struttura cristallina del Sb_2O_5 , quando hanno subito un invecchiamento sufficiente. I prodotti invece appena precipitati appaiono per lo più amorfi o presentano delle bande indistinte in corrispondenza alle più intense linee del pentossido.

Potrebbe spiegarsi questo comportamento ammettendo che l'acqua non si trovi negli acidi antimonici chimicamente combinata, ma analogamente a quanto era stato proposto per gli acidi stannici (3), si trovi fisicamente trattenuta alla superficie dei granuli dell'ossido. Tanto più piccoli sono i cristalli dell'ossido, tanto maggiore è la sua superficie e quindi

(1) U. DEHLINGER, Zeitschr. für Kristall. 66, 108 (1928).

(2) R. M. BOZORTH, Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 1621 (1923).

(3) E. POSNIAK, Journ. Physik. Chem. 30, 1073 (1926); R. FORSTER, Phys. Zeit., 28, 151 (1927).

maggiore è la quantità di acqua che può essere fisicamente assorbita. Ciò spiegherebbe la larghezza delle linee dei composti più idratati e la irreversibilità dei processi di disidratazione.

A. Simon (4) in un lavoro sulla costituzione e sullo stato stabile finale degli idrogeli esamina pure il caso degli idrati del pentossido di antimonio. Ritiene che l'acqua negli idrati amorfi si trovi legata in equilibrio osmotico e col tempo tenda a ordinarsi nel reticolo di idrati cristallini od a eliminarsi con formazione dell'ossido anidro cristallino.

Dovremmo perciò aspettarci di trovare, secondo le vedute di Simon, negli acidi antimonici minerali, pei quali i fenomeni di invecchiamento hanno avuto il tempo di compiersi attraverso le ere geologiche, delle forme cristalline stabili di idrati, oppure l'ossido anidro.

Se si ammette, come Dehlinger ha supposto per l'ossigeno del Sb_2O_5 e Sb_6O_{13} e come Hüttig (5) ha supposto per diversi idrati, che l'acqua entri nell'interno del reticolo del pentossido di antimonio senza deformare le dimensioni geometriche, si dovrebbe trovare una maggiore densità per i prodotti idrati, rispetto a quelli anidri. Questo è in contrasto con tutti i dati sperimentali.

ESAME DEGLI OSSIDI DI ANTIMONIO ANIDRI E DEGLI OSSIDI IDRATI MINERALI.

Tra i numerosi minerali esaminati soltanto due campioni risultano costituiti da idrati di antimonio abbastanza puri, uno di Szalonack (Ungheria) (I) ed un altro di Pruro (Bolivia) (II). Tutti gli altri contengono quantità rimarchevoli di calcio o di piombo.

Riportiamo l'analisi dei due minerali citati:

	H ₂ O	O riducibile	Sb	Fe	CaO	Res. insol.	Totale
I.	5,53	18,00	68,65	0,34	3,57	3,91	100,00
II.	2,41	19,13	68,70	0,39	0,89	6,20	97,62

L'analisi è stata effettuata sia per questi minerali, che per quelli indicati in seguito, riducendo i minerali in corrente di idrogeno puro e secco in tubo di quarzo a 700° e determinando l'ossigeno dall'acqua formata (solo per il prodotto (I) l'ossigeno è stato determinato per differenza).

(4) A. SIMON, Kolloid Zeitschr. 46, 161 (1928).

(5) G. F. HÜTTIG, Fortschr. d. Chem. Phys. u. physik. Chem. 18, 1 (1924).

La composizione analitica corrisponde rispettivamente alla formula $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

L'analisi röntgenografica ha fornito per il primo un buon fotogramma, le cui linee sono tutte ordinabili nel sistema cubico e per secondo un brutto fotogramma non ordinabile.

Il lato della cella risulta per l'ocra di Szalonack di 10,24 Å. La densità sperimentale 5,15.

Se paragoniamo questo fotogramma con quello del Sb_2O_4 anidro artificiale noi ritroviamo esattamente le stesse linee con le medesime intensità e calcoliamo le medesime costanti reticolari.

Discuteremo in seguito la struttura di questo composto.

Abbiamo inoltre fotografato un vecchio preparato di anidride antimonica di Kahlbaum, che è risultata idrata e che ha subito un processo naturale di invecchiamento trovandosi da oltre 7 anni in un vaso di vetro chiuso in laboratorio. All'analisi ha presentato la composizione:

$$\text{Sb} = 71,40; \text{O}_2 = 21,40; \text{H}_2\text{O} = 6,88 \%$$

all'incirca corrispondente alla formula $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

All'analisi röntgenografica sia il prodotto idrato, che quello disidratato per calcinazione a 400°, hanno fornito praticamente identici fotogrammi, ordinabili nel cubico. Il lato della cella risulta di 10,21 Å per il prodotto idrato, 10,25 Å per quello anidro.

Abbiamo pure per confronto fotografato gli ossidi Sb_6O_{13} e Sb_2O_4 ottenuti per calcinazione del Sb_2O_5 rispettivamente a 700° e 800°.

I fotogrammi appaiono perfettamente identici, anche come intensità. Non vengono osservate nemmeno quelle piccole differenze rilevate da Dehlinger, che attribuisce in base a ulteriori deboli linee, una struttura tetragonale per Sb_6O_{13} . Le densità sperimentali risultano rispettivamente 5,76 e 5,82.

Abbiamo pure esaminato il composto Sb_2O_3 col metodo delle polveri, esaminando dei cristalli di Senarmontite minerale di Constantine (Algeria).

Troviamo un lato della cella di 11,09 Å, solo lievemente minore di quella trovata da Bozorth e Dehlinger (11,14 Å) ⁽⁶⁾.

Discuteremo in seguito la struttura di questi composti.

(6) D. M. BOZORTH, loc. cit.; DEHLINGER, loc. cit.

ESAME DEGLI ANTIMONIATI DI CALCIO E DI PIOMBO (*ocre di antimonio*).

Nell'esame di numerose ocre di antimonio abbiamo osservato che la maggior parte di esse contengono quantità rilevanti di calcio o di piombo a seconda che provengono da alterazione di antimonite o di solfosali di piombo ed antimonio (burnonite).

Riportiamo le analisi di alcune ocre di antimonio calcifere: Il campione (I) è un'ocra di colore giallo-bruno proveniente da Villafranca Galicia (Spagna); il (II) è un'ocra di colore giallo-bruno della China, il (III) è un'ocra di colore giallo-grigio chiaro proveniente da Higuezas (Cordoba).

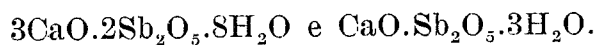
	H ₂ O	O ₂ riduc.	Sb	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	Res. insul.	Totale
I.	13,15	16,51	46,19	1,35	tr.	18,72	3,25	2,44	101,61
II.	6,92	18,17	48,05	10,00	1,36	12,77	non det.	2,12	99,39
III.	10,42	15,39	44,80	0,89	tr.	12,22	non det.	14,80	98,52

Le analisi di ocre di antimonio piombifere (bindheimite) ha fornito i seguenti risultati:

	H ₂ O	O ₂	Pb	Sb	Cu	Fe	Al ₂ O ₃	Cu	CaO	CO ₂	Res. ins.	Totale
I.	3,86	11,52	38,08	27,93	3,00	1,38	1,16	tr.	4,49	3,83	3,62	98,87
II.	3,00	11,49	48,10	22,20	1,75	3,38	tr.	1,07	tr.	5,36	3,65	100,00

Si riferiscono a minerali di colore giallo formati per alterazione di burnonite, raccolti da uno di noi nelle miniere di Camerata Cornello (campione I) in Val Brembana e di Gorno (Val Seriana) (campione II).

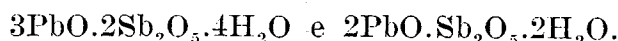
Le ocre calcifere hanno una composizione compresa tra:



Nella determinazione della formula degli antimoniati presenti nelle ocre calcifere e piombifere si è detratta dalla percentuale di calcio e di piombo, rispettivamente quella che corrisponde all'anidride carbonica presente, che si è supposta interamente combinata ad essi sotto forma di carbonati, presenti come impurità meccaniche.

Questa ipotesi è stata fatta a scopo puramente semplificato, perchè è molto probabile che l'anidride carbonica sia in parte combinata o fissata per azione di superficie agli antimonati stessi, analogamente a quanto si verifica per certi carbonato-arseniati e carbonato-fosfati di metalli bivalenti.

Per le ocre piombifere risultano così formule comprese tra le seguenti:



I prodotti disidratati calcinati a 700° sia per le ocre calcifere che per quelle piombifere forniscono gli stessi fotogrammi dei prodotti idrati.

Tutti i minerali esaminati si ordinano nel sistema cubico e si calcolano le seguenti celle elementari:

		d. trovato dopo calcinaz.
Ocre calcifera di Villafranca	a = 10,25 Å ^o	4,30
» » della Cina	a = 10,25 Å ^o	4,44
» » di Higueras	a = 10,25 Å ^o	4,21
» » di Bosa (Sardegna)	a = 10,25 Å ^o	—
» piombifera di Camerata	a = 10,37 Å ^o	6,36
» » di Gorno	a = 10,42 Å ^o	6,84
» » di Arabia District. Nevada (U. S. A.)	a = 10,40 Å ^o	—
» » di Nertschinsk (Siberia)	a = 10,43 Å ^o	—
» » di Endellion (Cornovaglia)	a = 10,42 Å ^o	—
» » di Nuova Galles del Sud	a = 10,43 Å ^o	—
» » di Serrada. (Spagna)	a = 10,40 Å ^o	—
» » di Isola Siphnos (Cicliadi)	a = 10,40 Å ^o	—

Anche per gli antimonati si deve ritenere, come per gli acidi antimonici, che l'acqua non faccia parte integrante del reticolo, perchè la densità aumenta dopo calcinazione, pur mantenendosi inalterate le dimensioni reticolari.

E' interessante osservare che non solo l'anidride antimonica e il tetrossido di antimonio forniscono fotogrammi identici, ma anche gli antimonati di calcio forniscono fotogrammi identici, come posizione delle linee, ma lievemente diversi come intensità relative delle linee stesse. Si calcola per gli ossidi antimonici, gli acidi antimonici e gli antimonati di calcio la stessa costante reticolare. Solo gli antimonati di piombo pre-

sentano costanti reticolari leggermente maggiori, in accordo con il maggior diametro ionico del piombo rispetto al calcio.

La densità calcolata, supposto che le ocre calcifere contengano 8 molecole $2 \text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, risulta per $a = 10,25$ eguale a 5,32. La densità calcolata, supposto che le ocre piombifere contengano analogamente 8 molecole $2 \text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, risulta per $a = 10,42$ eguale a 8,98.

DISCUSSIONE SULLA STRUTTURA DEGLI OSSIDI DI ANTIMONIO.

Per determinare la struttura reticolare degli ossidi ed acidi di antimonio e degli antimoniati minerali di calcio e piombo abbiamo eseguito un calcolo accurato delle intensità teoriche per i diversi fotogrammi.

Già Bozorth e Dehlinger trovarono che l'ossido antimonioso appartiene al gruppo spaziale O_h^7 .

Dehlinger trovò che gli ossidi Sb_2O_4 e Sb_2O_5 appartengono pure allo stesso gruppo spaziale e propose alcune posizioni per i nuovi atomi di ossigeno che permettono il passaggio della struttura del Sb_2O_3 a quelle del Sb_2O_4 e del Sb_2O_5 , senza che le posizioni occupate dagli atomi nel Sb_2O_3 vengano geometricamente modificate.

La contrazione della cella nel passaggio da Sb_2O_3 a Sb_2O_4 si potrebbe attribuire alla contrazione del diametro dell'ione Sb da trivalente a tetravalente, mentre la eguaglianza delle dimensioni reticolari dei composti Sb_2O_4 e Sb_2O_5 potrebbe essere dovuta alla compensazione tra l'ulteriore diminuzione del raggio dell'antimonio nel passare a pentavalente e l'aumento di volume dovuto all'introduzione dei nuovi atomi di ossigeno.

Se però noi proviamo a collocare gli atomi di antimonio ed ossigeno nelle celle elementari secondo le posizioni date da Bozorth e da Dehlinger noi troviamo una utilizzazione dello spazio reticolare tutt'altro che soddisfacente. Abbiamo nel reticolo dello spazio non bene utilizzato da una parte e dall'altra una notevole sovrapposizione delle sfere di azione degli atomi di ossigeno, supposto che essi presentino allo stato ionico il raggio di 1,32 Å, come è stato proposto da Vasastjerna e da Goldschmidt (7) e largamente confermato in seguito (8).

(7) J. A. WASASTJERNA, Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I, 38. 22; V. M. GOLDSCHMIDT, Geoch. Verteilungsgesetze d. Elem. Norske Vid. Akad. 7 (1926).

(8) L. PAULING, Journ. Americ. Chem. Soc., 49, I, 765 (1927).

h	k	l	Tetrossido d'antimonio				Antimoniati di calcio			Antimoniati di piombo			
			minerale		artificiale		Int. calc.	d.	Int. oss.	Int. calc.	d.	Int. oss.	Int. calc.
			d	I. oss.	d	I. oss.							
1	1	1	5,303	d	5,610	md	176	5,859	m	480	5,913	md	138
2	2	0	4,715	md	—	—	43	—	—	—	3,507	md	25
2	2	2	2,884	f	2,882	mf	3480	2,933	md	2430	2,943	f	9420
4	0	0	2,573	md	2,510	d	1325	2,572	dd	512	2,561	md	3270
{	3	3	1,939	md	—	—	{	—	—	{	—	—	{
	5	1					1			246			570
							{			{			{
							840	—	—	240	—	—	707
4	4	0	1,792	mf	1,791	f	4140	1,787	mf	5500	1,820	f	13580
5	3	1	1,718	m	1,722	md	438	1,717	md	815	1,759	dd	211
2	2	6	1,536	mf	1,533	ff	4450	1,533	mf	3800	1,558	ff	14740
4	4	4	1,472	mf	1,467	md	1100	—	—	360	1,490	mf	2770
{	5	5	1,424	f	1,424	md	{	1,435	md	{	—	—	{
	7	1					1			566			572
							{			{			{
							384	—	—	145	—	—	272
{	5	5	1,327	md	1,329	m	{	1,329	m	{	—	—	{
	7	3					1			438			22
							{			{			{
							688	—	—	425	—	—	344
8	0	0	—	—	1,276	md	1550	—	—	1710	—	—	3070
6	6	2	1,174	md	1,171	f	4140	1,173	mf	2900	1,187	f	11870
4	0	8	1,140	md	1,144	mf	2570	1,143	m	835	1,160	mf	6620
{	9	1	1,119	m	1,121	d	{	—	—	{	—	—	{
	7	5					3			431			443
							{			{			{
							681	—	—	216	—	—	444
6	6	4	1,075	dd	1,087	dd	410	1,093	d	15	1,101	dd	15
9	3	1	1,060	d	1,072	dd	383	—	—	40	—	—	815
4	4	8	1,045	m	1,046	mf	4960	1,047	m	5280	1,059	mf	14570
{	7	7	1,031	d	1,030	d	{	—	—	{	—	—	{
	5	5					7			722			29
							{			{			{
							64	—	—	240	—	—	80

Per evitare queste incongruenze abbiamo supposto che gli atomi di antimonio nel Sb_2O_4 occupino una diversa posizione da quella supposta da Dehlinger. Pur restando nello stesso gruppo spaziale O_h^7 (od O^4), che è confermato dalla assenza di linee che non abbiano gli indici tutti pari o tutti dispari e delle riflessioni di 2° ordine di faccie del tipo (h k o) dove $h + k$ è dispari, possiamo sempre supporre che non esista la equivalenza tra tutti gli atomi di antimonio.

Questo appare anche logico sotto un punto di vista puramente chimico perchè non è noto l'ione antimonio tetravalente. Si può perciò attribuire al tetrossido la formula $Sb^{III} Sb^V O_4$, che porta all'equivalenza nella cella elementare contenente 16 molecole, non di tutti i 32 atomi di antimonio,

come ha supposto Dehlinger, ma soltanto rispettivamente dei 16 atomi di antimonio trivalente e dei 16 atomi di antimonio tetravalente.

La unica posizione compatibile col gruppo spaziale O_h^7 degli atomi di antimonio risulta la seguente: 16 D_{3d} o 16 D_3 per l'antimonio pentavalente e 16 D_{3d} o 16 D_3 per l'antimonio trivalente. Rimarrebbero invariate le posizioni 48 C_2 o 48 C_{2v} per i 48 atomi di ossigeno corrispondenti al Sb_2O_3 , mentre i 16 nuovi atomi di ossigeno nel passaggio a Sb_2O_4 sarebbero 8 T o 8 T_d (vedi tabelle del Mark) ⁽⁹⁾.

L'accordo tra intensità calcolate ed intensità sperimentali risulta per questa ipotesi migliore che per quella di Dehlinger, come si può osservare paragonando i dati della tabella unita, calcolati per $u=0.23$, con quelli pubblicati da D.

Se paragoniamo ora la struttura così risultante con quella data da Dehlinger osserviamo nel primo caso anche una migliore utilizzazione dello spazio reticolare.

STRUTTURA DEGLI ANTIMONIATI DI CALCIO, PIOMBO E LORO ISOMORFISMO CON GLI OSSIDI ED ACIDI DI ANTIMONIO.

In una nota precedente avevamo discussa la struttura della romeite e trovata la sua identità con quella della atopite, entrambe antimonati cristallini di calcio ⁽¹⁰⁾ confermando i risultati ottenuti da Machatschki ⁽¹¹⁾. Si era pure osservato che alcune ocre di antimonio calcifere, sia allo stato idrato che allo stato anidro (dopo calcinazione) presentano la identica struttura cristallina.

L'esame röntgenografico delle ocre di antimonio piombifere (bindheimiti) ed inoltre il calcolo del fattore di struttura hanno portato alla conclusione che la cella elementare vera dell'antimoniato di piombo contiene lo stesso numero di atomi di antimonio dell'antimoniato di calcio ed un lato della cella solo lievemente maggiore. Appartiene allo stesso gruppo spaziale O_h^7 .

Il calcolo del fattore di struttura è stato effettuato ammettendo che la cella elementare contenga 8 molecole $2PbO.Sb_2O_3$ e che gli atomi di piombo, antimonio ed ossigeno occupino rispettivamente le stesse posi-

⁽⁹⁾ H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. (J. Barth. Ed.) Leipzig, 1926.

⁽¹⁰⁾ G. NATTA e M. BACCAREDDA, Rend. Acc. Naz. Lincei, 15, 389 (1932).

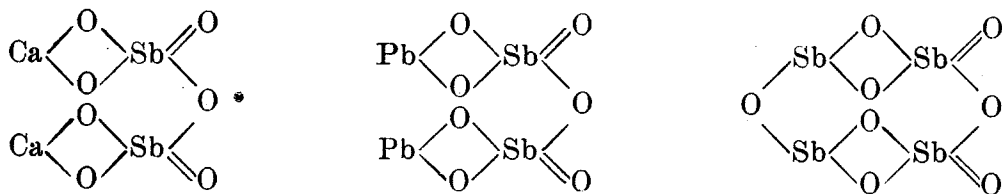
⁽¹¹⁾ F. MACHATSCHKI, Zeitschr. für Kristall., 73, 159 (1930).

zioni determinate pel calcio, antimonio ed ossigeno per le ocre calcifere.

L'accordo tra intensità calcolata ed intensità sperimentale è buono e conferma la struttura proposta.

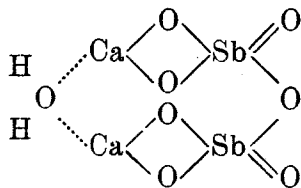
Se paragoniamo ora la struttura del tetrossido (che scriviamo qui $Sb_2^{III}Sb_2^V O_8$ per facilitare il confronto) e quelle del $Pb_2Sb_2O_7$ e $Ca_2Sb_2O_7$ troviamo che le celle elementari contengono lo stesso numero di molecole e posseggono quasi eguali dimensioni (risulta solo lievemente maggiore quella dell'antimoniato di piombo). Gli atomi di antimonio pentavalente e 7 atomi di ossigeno occupano la medesima posizione in tutti e tre i composti, mentre gli atomi di calcio o di piombo occupano la posizione dell'antimonio trivalente. In più nella cella del tetrossido abbiamo 8 atomi di ossigeno che possono occupare gli spazi liberi esistenti nel reticolo degli antimoniati (8 T).

La analogia di struttura e di dimensioni reticolari fa supporre una specie di isomorfismo tra antimoniati di calcio, antimoniati di piombo e antimoniati di antimonio. Tale isomorfismo può essere giustificato dalle seguenti formule di struttura:



che attribuiscono al tetrossido di antimonio ed agli antimoniati di piombo e calcio analoghe strutture molecolari.

L'acqua presente in piccola quantità anche nella atopite cristallina e parte di quella presente nelle ocre di antimonio calcifere potrebbe trovare una posizione stabile nell'interno del reticolo a ragione della valenze coordinate libere ed allo spazio disponibile (corrispondente all'ottavo atomo di ossigeno del Sb_4O_8) secondo la seguente formula di struttura, che può anche maggiormente far risaltare l'isomorfismo tra antimoniati di antimonile e antimoniato idrato di calcio, date le piccole dimensioni dell'idrogeno



Lo stesso ragionamento si può estendere all'antimoniato di piombo. E' interessante osservare che mentre negli antimoniati di calcio e piombo

minerali tutto l'antimonio è pentavalente, nelle ocre di antimonio, composte solo da ossidi idrati di antimonio, soltanto la metà dell'antimonio si trova sotto forma pentavalente.

La maggior parte dell'acqua contenuta nelle ocre di antimonio si deve però ritenere legata fisicamente, per pura azione di assorbimento di superficie. Noi troviamo infatti nella romeite e nell'atopite cristalline quantità estremamente piccole di acqua a differenza dei minerali di aspetto ocraceo che risultano costituiti da cristalli minutissimi, di dimensioni minori delle microscopiche, solo rilevabili coi metodi röntgenografici.

Milano — Istituto di Chimica Generale della R. Scuola d'Ingegneria.
