

99  
NATTA GIULIO E BACCAREDDA MARIO

---

# Composti chimici interstiziali

Struttura del pentossido di antimonio idrato e di alcuni antimoniati

ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA, VOL. 66. FASC. V.

R O M A

1936 - XIV

---

**NATTA Giulio e BACCAREDDA Mario. — Composti chimici interstiziali.  
Struttura del pentossido di antimonio idrato e di alcuni anti-  
monciati.**

In un precedente lavoro <sup>(1)</sup> avevamo già determinato coi metodi röntgenografici la struttura reticolare del tetrossido di antimonio.

Si era ammesso, contrariamente agli sperimentatori precedenti <sup>(2)</sup>, che gli atomi di antimonio in questo composto non siano tutti equivalenti, bensì metà tri- e metà pentavalenti e che soltanto gli atomi di antimonio ad eguale valenza occupino nel reticolo equivalenti posizioni. Si è proposta

<sup>(1)</sup> G. NATTA e M. BACCAREDDA, *Ztschr. f. Krist.*, 85, 271 (1933).

<sup>(2)</sup> U. DEHLINGER e R. GLOCKER, *Ztschr. an. u. all. Ch.*, 165, 41 (1927); U. DEHLINGER, *Ztschr. f. phys. Ch., Abt. B*, 6, 127 (1929); *Ztschr. f. Krist.*, 66, 108 (1928).

in conseguenza di ciò una distribuzione degli atomi nel reticolo alquanto diversa da quella data da Dehlinger, sebbene appartenente allo stesso gruppo spaziale  $O_h^7$ .

La struttura da noi proposta, oltre che condurre ad una migliore utilizzazione dello spazio reticolare e fornire un migliore accordo tra le intensità calcolate e quelle sperimentali dei fotogrammi di Debye, permetteva di giustificare l'isomorfismo, da noi osservato, tra  $Sb_2O_4$  ed alcuni piroantimoniati minerali di calcio e di piombo.

Tale isomorfismo, apparentemente singolare, appare invece possibile considerando il tetrossido di antimonio come un piroantimoniato di dianTIMONILE, di formula  $Sb_2O \cdot Sb_2O_7$ , e risulta confermato dai seguenti fatti: eguale simmetria, valori vicinissimi delle costanti reticolari, egual numero di molecole nella cella elementare, eguali o simili intensità nei fotogrammi röntgenografici. La sostituzione dei due ioni bivalenti  $Ca^{++}$  o  $Pb^{++}$  a quello tetravalente ( $Sb_2O$ ) è possibile perchè l'antimonio trivalente ha un diametro non molto diverso da quello degli ioni calcio e piombo e perchè nel reticolo vi è spazio sufficiente per l'introduzione di un nuovo atomo di ossigeno.

Tra i numerosi antimoniati minerali di calcio e di piombo esaminati si sono osservate diversità entro larghi limiti del contenuto di ossido di calcio e di piombo, senza alterazione della costante della cella elementare.

Un fenomeno analogo si osserva per la cella elementare degli ossidi superiori dell'antimonio, la cui costante reticolare non varia nella riduzione del pentossido più o meno idrato sino a tetrossido. Ciò è in contrasto con quanto avviene in generale per gli altri ossidi metallici la cui struttura varia completamente col variare della valenza del metallo.

Dehlinger <sup>(3)</sup>, per spiegare tali sorprendenti identità nelle costanti reticolari di composti a formula diversa, ha supposto che lo scheletro fondamentale del reticolo dei vari ossidi superiori dell'antimonio rimanga invariato durante i processi di ossidazione e di riduzione tra i limiti  $Sb_2O_4$  ed  $Sb_2O_5$ , e che l'introduzione o l'eliminazione di atomi di ossigeno avvenga in quelle disponibili posizioni del reticolo, che soddisfano alle condizioni imposte dalla simmetria. Solo per il  $Sb_6O_{13}$  ha supposto che la simmetria si abbassi e che la cella elementare assuma dimensioni multiple di quelle del tetrossido, per potere spiegare la presenza di alcune linee deboli di sovrastruttura nei fotogrammi. Tale ipotesi di Dehlinger contrastava però con le densità sperimentali degli ossidi superiori dell'antimonio. L'introduzione di nuovi atomi di ossigeno nel reticolo senza alterazione della costante reticolare avrebbe dovuto portare a densità superiori per questi ultimi in opposizione ai risultati sperimentali.

<sup>(3)</sup> U. DEHLINGER, loc. cit.

Mentre la densità del tetrossido tende con la calcinazione a valori di 6-7 ossia non molto diversi dal teorico (7,61), per il pentossido invece si hanno densità comprese tra 3,5-4 che aumentano oltre i 4 solo per calcinazione a temperature alle quali ha già luogo una parziale dissociazione.

Simon (4) attribuisce questa anomalia alla piccolezza dei granuli, ipotesi che potrebbe risultare giustificata dall'imperfetto sviluppo cristallino, per i prodotti non invecchiati, dimostrato dall'aspetto dei fotogrammi röntgenografici che non presentano linee di Debye o solo poche linee debolissime e molto sbandate.

Esaminando dei fotogrammi di pentossido di antimonio lungamente invecchiato, noi siamo ora indotti a proporre per questo una struttura che differisce da quella data da Dehlinger, e che meglio si accorda non solo con le densità sperimentali ma anche colle intensità delle linee di Debye.

Secondo questa struttura si presuppone che nell'idrato del pentossido di antimonio, composto non capace di esistere allo stato anidro come ha dimostrato Simon (5), sussista un reticolo di atomi di ossigeno e di antimonio avente una notevole stabilità e che si manterrebbe inalterato nelle celle aventi eguali costanti reticolari negli antimoniati di calcio e di diantimonile e si deformi soltanto leggermente per accogliere gli ioni metallici di maggior diametro degli antimoniati di piombo. Il reticolo degli atomi di antimonio pentavalente e dell'ossigeno ad esso legato deve perciò essere lo stesso che noi abbiamo trovato per gli antimoniati. La cella del pentossido contiene quindi la metà degli atomi di antimonio del tetrossido. Nella formazione di quest'ultimo si avrebbe perciò un'introduzione di atomi di calcio e di antimonio trivalente negli spazi vuoti del reticolo assieme agli atomi ulteriori di ossigeno.

Tale fenomeno non è nuovo in quanto sono già stati descritti alcuni reticoli che presentano la capacità di accogliere ulteriori atomi [soluzioni solide e composti interstiziali (6)].

Si tratterebbe di un tipo di soluzioni solide ben diverso da quello che noi abbiamo abitudine di considerare e che derivano da sostituzione di atomi con altri a diametro vicino. Nel presente caso si ha invece la introduzione di un numero variabile di atomi negli interstizi del reticolo (analogamente a quanto avviene per le soluzioni solide di carbonio nel ferro  $\gamma$ ).

(4) A. SIMON, Ztschr. an. u. all. Ch., 165, 31 (1927).

(5) A. SIMON e E. THALER, Ztschr. an. u. all. Ch., 161, 113 (1927); 162, 253 (1927).

(6) G. HÄGG, Ztschr. f. Krist., 91, 114 (1935).

Prima di discutere la struttura del pentossido di antimonio riferiamo sul processo di invecchiamento che porta a una cristallizzazione dei prodotti amorfi.

INVECCHIAMENTO DEL PENTOSSIDO DI ANTIMONIO IDRATO (ACIDO ANTIMONICO).

Gli acidi antimonici ottenuti per precipitazione presentano un contenuto di acqua variabile a seconda del modo di preparazione, ed inoltre le curve di disidratazione dimostrano che l'acqua non è legata in composti a composizione definita (7). Tutti gli acidi antimonici appena precipitati mostrano dai fotogrammi di Debye una struttura amorfa e color bianco. Anche per disidratazione a bassa temperatura risultano amorfi mantenendo il color bianco. A temperature superiori ai 350° appare una colorazione giallina che cresce con l'aumentare della temperatura di calcinazione. Il presentarsi e l'intensificarsi della colorazione gialla procedono per un lungo tratto parallelamente alla dissociazione del  $Sb_2O_5$ , che si inizia già prima della completa eliminazione dell'acqua.

Un prodotto di Kahlbaum, giacente da oltre 10 anni in Laboratorio ed indicato come « anidride antimonica », presentava color giallo e risultò della seguente composizione:

Sb 71,40 %;  $O_2$  21,40 %;  $H_2O$  6,88 %.

Fornì fotogrammi a linee abbastanza nitide. Non conoscendo il modo di preparazione di tale anidride antimonica abbiamo voluto esaminare l'effetto dell'invecchiamento su un prodotto da noi preparato per decomposizione con acido nitrico del piroantimoniato potassico.

Il prodotto esaminato nel Dic. 1930, pochi giorni dopo la preparazione e dopo essiccamento all'aria, risultò completamente amorfo. Lo stesso preparato ancora bianco, esaminato nel Dic. 1935 ossia dopo cinque anni, risultò invece nettamente cristallino, fornendo un fotogramma con numerose linee nitide, praticamente eguale a quelle dell'anidride antimonica « Kahlbaum » precedentemente descritta. La perdita in peso per disidratazione a 360° all'aria risulta per il prodotto da noi preparato, del 15,56 % (teorico per  $Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$ : 14,18 %). La densità del prodotto invecchiato risulta 3,647; quella del prodotto « Kahlbaum » 4,510.

La cristallizzazione perciò dipende oltre che dalla temperatura anche dal tempo di invecchiamento (8). Per calcinazione sopra 350° il prodotto invecchiato come pure quelli preparati di fresco diventano gialli.

Tali fotogrammi si ordinano per una struttura cubica con lato della cella 10,21-10,25 Å e presentano le stesse linee fondamentali.

L'anidride antimonica Kahlbaum, disidratata a 390°, assunse un colore giallo più intenso e all'analisi risultò della seguente composizione:

Sb 74,92 %;  $O$  24,26 % (teorico per  $Sb_2O_5$ : Sb 75,28 %;  $O$  24,72 %)

(8) A. SIMON e E. THALER, loc. cit.

(7) G. JANDER, Koll. Ztschr., 23, 133 (1918).

Già Simon e Thaler <sup>(9)</sup> avevano osservato qualitativamente l'identità dei fotogrammi di acidi antimonici aventi diverso contenuto di acqua, ma non esclusero la possibilità che i prodotti anidri si fossero riidratati durante la confezione del preparato, o l'esecuzione del fotogramma. Per eliminare questa obiezione, dato che l'anidride antimonica ha la proprietà di assorbire acqua dall'ambiente, si ripeterono i fotogrammi coi raggi X su preparati anidri contenuti in capillare di vetro chiuso alla fiamma, ottenendo dei fotogrammi praticamente uguali a quelli del prodotto idrato.

Ciò dimostra che tanto i prodotti più idrati, quanto quelli meno, presentano lo stesso tipo di struttura cristallina, che corrisponde pure a quella dei prodotti completamente disidratati a composizione vicina a quella teorica per  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

L'acqua degli acidi antimonici si deve ritenere perciò, almeno per la massima parte, come acqua assorbita per capillarità, oppure come acqua interstiziale distribuita statisticamente nell'interno del reticolo.

#### DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA DEL PENTOSSIDO DI ANTIMONIO.

Il pentossido di antimonio idrato appartiene al gruppo spaziale  $O_h^7$  come gli altri ossidi  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Dehlinger, come abbiamo visto, attribuì al pentossido anidro una struttura analoga a quella del tetrossido, contenente 16 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  nella cella. Tale struttura contrasta, come si è detto, con la densità sperimentale (3,5-4) del pentossido di antimonio che risulta minore della metà di quella (8,00) calcolata per tale struttura. Anche eseguendo misure di densità nel vuoto non si ebbero mai densità superiori e neppure usando, invece del benzolo, liquidi a volume molecolare più piccolo, ad es. acqua, alcool metilico. Si è allora prospettata l'ipotesi che il numero di molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  nella cella elementare sia la metà di quello proposto da Dehlinger, e corrisponda alla disposizione delle molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  degli antimonati di calcio e di diantimonile che hanno la stessa costante reticolare.

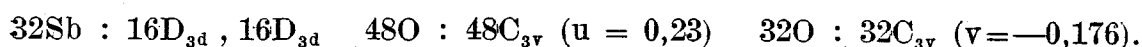
Per confermare tale ipotesi abbiamo effettuato il calcolo delle intensità colla solita formula  $I = k \frac{nS^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  per questa struttura ed abbiamo paragonato i risultati con quelli che si ottengono per la struttura di Dehlinger e per una terza struttura che risulterebbe applicando l'ipotesi della introduzione di un quinto atomo di ossigeno alla struttura da noi precedentemente proposta per il tetrossido di antimonio.

Teoricamente le disposizioni discusse sono quattro e cioè:

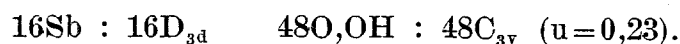
A) Cella elementare contenente 16 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (Dehlinger):  
 $32\text{Sb} : 32\text{C}_{3v}$  ( $v = -0,115$ )     $48\text{O} : 48\text{C}_{3v}$  ( $u = 0,23$ )     $32\text{O} : 16\text{D}_{3d}, 16\text{D}_{3d}$ .

(9) A. SIMON e E. THALER, Ztschr. an. u. all. Ch., 161, 113 (1927).

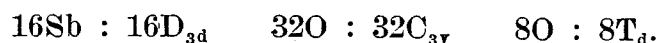
B) Cella elementare contenente 16 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (Struttura tipo  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  Natta-Baccaredda):



C) Cella elementare contenente 8 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ammessa la equivalenza di tutti gli atomi di ossigeno e trascurando l'idrogeno):



D) Cella elementare contenente 8 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ :



La struttura D) è da escludersi in quanto richiederebbe nel passaggio da  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ad  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  un totale cambiamento della posizione degli atomi di ossigeno.

I risultati dei calcoli delle intensità per le strutture A, B, e C sono riportati nella tabella seguente.

Dal confronto delle intensità sperimentali con quelle calcolate risulta un migliore accordo per la struttura C).

E' da notare il rafforzamento delle linee ad indici dispari, che sono molto più deboli nel tetrossido e nell'antimoniato di calcio e mancano quasi completamente nell'antimoniato di piombo, e che pure dovrebbero essere molto deboli per la struttura B). Quanto alla struttura A), si hanno, come risulta dalla tabella, discordanze anche maggiori.

E' pure da notare come nella cella elementare non sia possibile, senza abbassare la simmetria o raddoppiare la cella, ammettere l'esistenza di sole otto molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  con tutti gli atomi di ossigeno equivalenti, in quanto che il gruppo spaziale considerato ammette rispettivamente 8, 16, 32, 48 posizioni equivalenti ma non 40. La struttura D) considererebbe appunto nella cella di un ipotetico  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  anidro 32 atomi di ossigeno equivalenti tra loro ed altri 8 pure equivalenti fra loro ma non coi precedenti.

Il fatto però che il pentossido di antimonio non appare capace di esistere allo stato anidro, perchè nelle condizioni normali di disidratazione l'eliminazione dell'ultima molecola di acqua avviene contemporaneamente alla perdita di ossigeno del  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , ci ha indotti a ritenere che almeno l'ultima molecola di acqua sia di costituzione e che faccia parte integrale del reticolo. La densità calcolata per il composto  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  risulta 4,15.

Già Simon e Thaler <sup>(9)</sup> avevano supposto l'esistenza, nei prodotti invecchiati, di idrati definiti, quale il  $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , che non contrasta necessariamente col comportamento colloidale degli acidi antimonici.

Ammettendo che la cella dell'acido antimonico contenga 16 molecole  $\text{HSbO}_3$  (cioè 8 molecole  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) il gruppo spaziale considerato ammette l'equivalenza di tutti i 48 atomi di ossigeno (struttura C).

Ciò non contrasta coi moderni concetti di isomorfismo, data la vicinanza dei volumi dei due ioni ossigeno ed ossidrilico. La loro differenza di costituzione non causa necessariamente una diminuzione di simmetria, ammessa una distribuzione statistica.

Nella disidratazione dell'acido antimonico l'eliminazione dell'acqua ha luogo contemporaneamente alla riduzione parziale del pentossido con salificazione parziale dell'acido antimonico ad antimoniato di antimonio trivalente. Questo processo porta ad un aumento della densità che può essere seguito sperimentalmente.

L'orditura degli atomi di ossigeno e di antimonio, nel reticolo precedentemente discusso del  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , presenta una stabilità molto elevata e la si ritrova difatti inalterata, malgrado l'introduzione di nuovi atomi, nel reticolo negli antimoniati di calcio e piombo e nel tetrossido di antimonio. Un comportamento analogo ha rilevato Bragg per certi silicati, la cui struttura non varia entro larghi limiti con la composizione, ed è determinata da uno scheletro fondamentale stabile costituito da concatenamenti mono-, bi- o tridimensionali di atomi di ossigeno e silicio.

TABELLA I.

h k l	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Sb}_2\text{O}_5$		
	Int. oss.	d	a	Int. oss.	d	a	Int. oss.	d	a
1 1 1	—	—	—	d	5,711	9,95	dd	5,764	9,98
1 1 3	d	3,021	10,02	d	3,038	10,07	—	—	—
2 2 2	m	2,896	10,04	m	2,895	10,03	m	2,895	10,03
4 0 0	md	2,530	10,12	d	2,512	10,04	dd	2,540	10,20
2 0 4	—	—	—	dd	2,240	10,02	dd	2,260	10,16
2 2 4	—	—	—	dd	2,055	10,07	—	—	—
{ 1 1 5 }	dd	1,963	10,21	md	1,940	10,09	md	1,958	10,17
{ 3 3 3 }	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 4 0	f	1,795	10,16	f	1,791	10,13	f	1,800	10,18
5 3 1	md	1,722	10,20	mf	1,715	10,14	m	1,728	10,22
2 0 6	—	—	—	dd	1,606	10,16	dd	1,606	10,16
2 2 6	ff	1,536	10,19	ff	1,534	10,17	ff	1,536	10,19
4 4 4	d	1,468	10,16	d	1,467	10,15	d	1,467	10,15
{ 5 5 1 }	dd	1,426	10,18	md	1,424	10,10	md	1,425	10,17
{ 7 1 1 }	—	—	—	—	—	—	dd	1,365	10,21
2 4 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
{ 5 5 3 }	m	1,332	10,23	md	1,326	10,10	m	1,329	10,21
{ 7 3 1 }	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8 0 0	dd	1,278	10,22	md	1,280	10,23	md	1,280	10,23
2 6 6	mf	1,175	10,24	mf	1,172	10,21	mf	1,174	10,23
4 0 8	mf	1,144	10,23	f	1,142	10,22	mf	1,143	10,22
{ 7 5 3 }	—	—	—	md	1,123	10,22	md	1,122	10,22
{ 9 1 1 }	—	—	—	—	—	—	dd	1,087	10,20
6 6 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 3 1	—	—	—	d	1,071	10,21	md	1,074	10,24
4 4 8	m	1,045	10,23	mf	1,043	10,21	mf	1,046	10,25
{ 5 5 7 }	—	—	—	—	—	—	—	—	—
{ 7 7 1 }	—	—	—	md	1,026	10,21	md	1,030	10,25



TABELLA II.

h k l	Intensità osservate (nel $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ )	Intensità calcolate ( $I=K \frac{nS^2}{\sqrt{h^2+h^2+l^2}}$ )		
		Struttura C)	Struttura A)	Struttura B)
1 1 1	d	775	1470	45
1 1 2	d	940	0	51
2 2 2	m	1690	2830	3850
4 0 0	d	106	2700	3800
2 0 4	dd	0	0	0
2 2 4	dd	142	1118	148
{ 1 1 5 }	md	{ 332 }	{ 106 }	{ 357 }
{ 3 3 3 }		{ 1075 }	{ 165 }	{ 149 }
4 4 0	f	2250	9800	3870
5 3 1	mf	1890	2610	0
2 0 6	dd	45	149	320
2 2 6	ff	1950	3870	8460
4 4 4	d	141	2000	1450
{ 5 5 1 }	md	{ 855 }	{ 1300 }	{ 28 }
{ 7 1 1 }		{ 778 }	{ 94 }	{ 25 }
2 4 6	—	0	24	11
{ 5 5 3 }	md	{ 250 }	{ 137 }	{ 8 }
{ 7 3 1 }		{ 1035 }	{ 2740 }	{ 62 }
8 0 0	md	1110	3025	1860
2 6 6	mf	1490	2440	5970
4 0 8	f	3630	4400	3570
{ 7 5 3 }	md	{ 380 }	{ 4030 }	{ 75 }
{ 9 1 1 }		{ 850 }	{ 975 }	{ 86 }
6 6 4	—	0	103	9
9 3 1	d	430	182	143
4 4 8	mf	2970	8670	7980
{ 5 5 7 }	md	{ 80 }	{ 27 }	{ 52 }
{ 7 7 1 }		{ 395 }	{ 512 }	{ 114 }

Ritroviamo quindi nel campo inorganico, e non solo per i silicati, un fenomeno analogo a quello riscontrato nel campo strutturistico organico per gli alti polimeri. La cellulosa, i poliossimetileni e polivinilidriverivati ne danno un esempio. In certi derivati di questi, alcuni o tutti i parametri fondamentali del reticolo restano inalterati, malgrado la diversa lunghezza della catena e l'introduzione di gruppi diversi. Lo scheletro fondamentale della catena paraffinica o cellobiosica o ossimetilenica impone il tipo di struttura. Ciò vale per i polimeri monodimensionali inorganici degli anfibioli, per quelli bidimensionali delle niche. Gli acidi antimonici sono invece da considerarsi dei polimeri tridimensionali. Il loro comportamento colloidale viene così spiegato. E' soprattutto la invariabilità della costante reticolare col variare entro larghi limiti della composizione, fenomeno che non si verifica per i composti ionici, che fa ritenere che il legame ossigeno-antimonio sia del tipo omeopolare, tale da portare ad un concatenamento delle molecole in modo analogo a quanto si verifica per certi polimeri organici, e nel caso più semplice per il diamante. L'in-

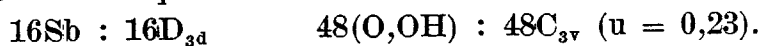
solubilità, il carattere colloidale degli acidi antimonici confermerebbero questo concetto di alti polimeri che attribuiamo ad essi, concetto che merita di essere esteso e generalizzato a molti altri composti inorganici di analogo comportamento.

#### RIASSUNTO.

Viene discussa la struttura del pentossido di antimonio idrato, del quale vennero esaminati alcuni preparati diventati cristallini dopo molti anni di invecchiamento.

Si è supposto che la cella elementare di 10,21-10,25 Å di lato ed appartenente al sistema cubico, gruppo spaziale  $O_h^7$ , contenga 8 molecole  $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ . La densità calcolata (4,15) accorda con quella sperimentale (3,5-4).

Dal calcolo dei fattori di struttura tale ipotesi viene confermata e si trovano le seguenti coordinate degli atomi di antimonio e di ossigeno, considerati questi ultimi strutturalmente equivalenti, sia quelli dell'ossido che quelli dell'acqua di idratazione:



Tale struttura appartiene allo stesso gruppo spaziale degli antimonati di calcio, di piombo e di diantimonile (tetrossido di antimonio), nei cui reticoli risulta mantenuto lo scheletro fondamentale costituito dagli atomi di antimonio e ossigeno del pentossido.

Ne risultano così nuovi esempi di composti chimici interstiziali.

Pavia. — Istituto di Chimica Gener. della R. Università. 20 Gennaio 1936-XIV.