

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Cristallografia. — *I reticoli cristallini dei carbonati romboidrici di metalli bivalenti* ⁽¹⁾. Nota di G. R. LEVI e A. FERRARI ⁽²⁾. presentata dal Socio G. BRUNI ⁽³⁾.

Nella precedente Nota ⁽³⁾ è stato accennato ad alcune misure del reticolo cristallino del carbonato di magnesio neutro, misure eseguite su di una magnesite del Senese; ed in una tavola, annessa a quel lavoro (fig. 3), è stato riprodotto il relativo fotogramma.

Successivamente abbiamo esaminato con lo stesso metodo un campione della varietà giobertite di Caselle (Piemonte); ed il fotogramma assai nitido ottenuto è riprodotto nella fig. 1 della tavola allegata alla presente Nota. I risultati ottenuti in entrambi i casi, perfettamente concordanti fra loro, hanno condotto ad un valore $a = 5,84 \text{ \AA}$ sensibilmente più piccolo non solo di quello della calcite determinato da precedenti autori ⁽⁴⁾, ma anche di quelli della rodocrosite e della siderite ⁽⁵⁾.

In considerazione di ciò, abbiamo ritenuto interessante di estendere queste misure alla smithsonite, carbonato isomorfo nel modo più completo con la magnesite e che al pari di questa non è stata finora studiata coi metodi di Laue e Bragg, non trovandosi in cristalli abbastanza bene sviluppati. Il fotogramma relativo (fig. 2) riguarda una smithsonite di Val del Riso (Val Seriana). È stata studiata anche la calcite (fig. 3) per confrontare i nostri valori con quelli di precedenti autori; come pure abbiamo esaminato un campione di dolomite molto ben cristallizzata di Traversella (fig. 4) per la quale Bragg aveva stabilito una struttura analoga alla calcite ma per cui non si avevano dati sul valore della costante reticolare a .

Tutti i minerali usati in questo studio ci sono stati gentilmente forniti dal prof. E. Artini che vivamente ringraziamo.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Politecnico di Milano.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 30 maggio 1924.

⁽³⁾ Rendiconti dei Lincei, vol. XXXIII, 1° sem., pag. 397.

⁽⁴⁾ W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 89, pag. 468 (1914) E. Schiebold Ab. Sächs. Akad. d. Wiss. 36, (1919), (II).

⁽⁵⁾ R. W. G. Wyckoff Am. Jour. Science 50, pag. 317 (1920).

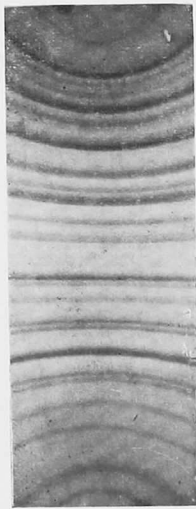


Fig. 1 Magnesite varietà Giobertite



Fig. 2 Smithsonite

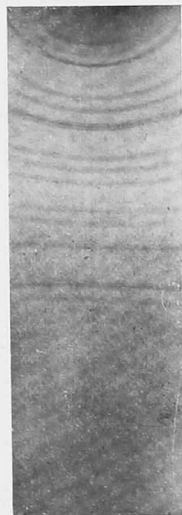
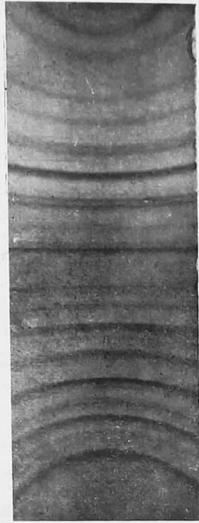


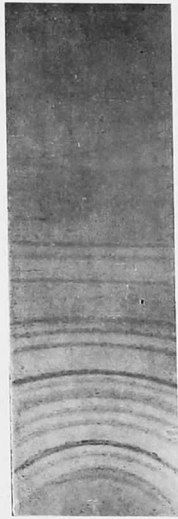
Fig. 3 Calcite



Fig. 4 Dolomite



Cu anticatodo 1,5 mm. Φ



Cu anticatodo 1,5 mm. Φ



Cu anticatodo 1,5 mm. Φ



Cu anticatodo 1,5 mm. Φ

I valori sperimentali ottenuti per la magnesite e la smithsonite sono raccolti in una sola tabella, in modo che appare ancor più evidente la grande somiglianza fra queste due sostanze. Il significato dei valori riportati nelle varie colonne e le relative abbreviazioni in esse contenute sono le stesse di quelle usate nella Nota precedente. Gli indici $h_1 h_2 h_3$ sono qui espressi nel sistema romboedrico, nel qual caso la formula generale di Debye diviene, considerando come elemento di base un romboedro di lato a e di angolo α :

$$(1) \quad 4 \operatorname{sen}^2 \theta/2 = \frac{\lambda^2}{a^2} \frac{1 + \cos \alpha}{(\cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha + 1)} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) + \\ + \frac{2\lambda^2}{a^2} \frac{(1 + \cos \alpha) \cos \varepsilon}{(\cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha + 1)} (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1),$$

dove $\cos \varepsilon = \frac{\cos \alpha - \cos^2 \alpha}{\operatorname{sen}^2 \alpha}$ è il coseno dell'angolo formato fra le facce

(100) : (010). La (1) può porsi sotto la forma

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta/2} = \frac{a \sqrt{\frac{\cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha + 1}{1 - \cos \alpha}}}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + 2(h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1) \cos \varepsilon}} = \\ = \frac{a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \varepsilon}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + 2(h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1) \cos \varepsilon}}$$

e di questa ci siamo serviti appunto per calcolare le distanze reticolari; si noti che $a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \varepsilon = d_{100}$.

α ed ε sono gli angoli noti dalla cristallografia.

Numero	MAGNESITE				SMITHSONITE				K	h_1, h_2, h_3
	sen $\theta/2$	I	d	d_{100}	sen $\theta/2$	I	d	d_{100}		
1	233	d	3,300	2,56	232	m	3,320	2,57	α	I11
2	264	m	2,633	2,63	266	m	2,612	2,61	β	100
3	292	ff	2,638	2,64	294	ff	2,620	2,62	α	100
4	—	—	—	—	311	dd	2,232	2,63	β	I10
5	319	md	2,414	2,64	—	—	—	—	α	111
6	342	md	2,250	2,66	342	mf	2,250	2,65	α	I10
7	376	f	2,047	—	375	mf	2,052	—	α	—
8	406	mf	1,895	2,68	405	f	1,901	2,68	α	311
9	418	d	1,662	2,68	420	m	1,655	2,67	β	3I1
	"	"	"	2,68	"	"	"	2,67	β	110
10	443	d	1,788	2,69	444	m	1,735	2,68	α	222
11	464	ff	1,660	2,68	462	ff	1,666	2,68	α	3I1
	"	"	"	2,68	"	"	"	2,69	α	110
12	—	—	—	—	470	dd	1,475	2,71	β	331
13	—	—	—	—	502	d	1,385	2,70	β	2I0
14	525	f	1,466	2,70	525	f	1,466	2,70	α	331
15	556	md	1,385	2,70	554	f	1,389	2,71	α	311
	"	"	"	2,70	"	"	"	2,71	α	2I0
16	—	—	—	—	567	md	—	—	—	—
17	581	mf	1,325	2,71	581	mf	1,326	2,71	α	211
	"	"	"	2,65	"	"	"	2,65	α	200
18	622	md	1,238	2,71	620	m	1,241	2,72	α	222
19	648	d	1,187	2,71	644	d	1,195	2,72	α	33I
20	660	md	1,052	2,62	656	f	1,059	2,64	β	210
	"	"	1,165	2,71	"	"	1,173	2,72	α	511
21	671	d	1,148	2,72	664	d	1,158	2,73	α	220
22	695	d	1,108	—	—	—	—	—	—	—
23	706	d	1,091	2,72	703	mf	1,095	2,72	α	351
24	729	f	1,056	2,71	725	f	1,061	2,73	α	5I1
	"	"	"	2,75	"	"	"	2,76	α	351
	"	"	"	2,63	"	"	"	2,64	α	210
25	739	d	0,942	2,66	734	d	0,947	2,67	β	622
26	764	md	0,910	2,73	762	d	0,913	2,74	β	211
	"	"	"	2,73	"	"	"	2,74	β	300
27	799	mf	0,964	—	793	m	0,971	—	—	—
28	811	mf	0,950	2,75	805	m	0,956	2,77	α	511
	"	"	"	2,69	"	"	"	2,70	α	622
29	—	—	—	—	814	d	0,946	2,71	α	301
30	847	ff	0,909	2,72	842	ff	0,915	2,75	α	211
	"	"	"	2,73	"	"	"	2,74	α	300
31	—	—	—	—	859	m	0,897	2,74	α	302
32	873	m	0,882	2,73	867	m	0,888	2,75	α	444
33	882	md	0,873	2,73	877	mf	0,878	2,74	α	321
34	908	md	0,848	2,73	901	mf	0,855	2,76	α	220
35	933	m	0,825	2,73	926	f	0,832	2,75	α	321
36	965	mf	0,793	2,73	960	mf	0,802	2,75	α	301
37	980	mf	0,786	2,74	975	f	0,790	2,75	α	322

Analogamente vengono riportati di confronto l'uno accanto all'altro i risultati avuti per la calcite e la dolomite, risultati che si scostano notevolmente fra loro, a differenza di quelli dei due precedenti carbonati. Nelle tabelle furono lasciati in bianco gli spazi riferentisi agli indici di facce non ancora ordinate.

Numero	CALCITE				DOLOMITE				K	$h_1 h_2 h_3$
	sen $\theta/2$	I	d	d_{100}	sen $\theta/2$	I	d	d_{100}		
1	242	md	2,872	2,87	252	md	2,760	2,76	β	100
2	267	ff	2,885	2,89	275	ff	2,795	2,80	α	100
3	285	dd	2,438	2,96	297	dd	2,340	2,81	β	110
4	320	d	2,405	2,93	327	d	2,352	2,82	α	110
5	348	m	2,210	—	358	mf	2,150	—	α	—
6	378	m	1,840	2,92	389	m	1,785	2,85	β	110
7	—	—	2,037	2,95	—	—	1,978	2,83	α	311
8	416	ff	1,850	3,00	421	dd	1,825	2,85	α	222
9	—	—	—	2,94	434	ff	1,772	2,86	α	311
9	442	d	1,571	2,97	—	—	—	2,84	α	110
10	—	—	—	—	450	dd	1,543	2,88	β	331
11	488	m	1,577	3,01	477	dd	1,457	2,87	β	210
12	516	m	1,492	2,97	—	—	—	—	α	311
13	—	—	—	2,98	502	mf	1,533	2,86	α	331
14	546	m	1,411	2,97	527	m	1,460	2,88	α	210
15	—	—	—	—	537	d	1,433	2,87	α	200
16	—	—	—	—	557	m	1,381	2,87	α	211
17	580	dd	1,328	3,01	578	md	1,333	2,88	α	222
18	603	d	1,276	2,99	595	d	1,294	—	—	—
19	—	—	—	3,01	611	d	1,260	2,87	α	331
20	630	md	1,222	3,00	624	m	1,234	2,88	α	211
21	661	m	1,165	3,00	—	—	—	2,89	α	511
22	678	mf	1,025	2,93	641	d	1,200	2,88	α	220
23	—	—	—	2,97	659	md	1,168	2,89	α	210
23	743	f	1,036	2,96	693	m	1,111	2,86	α	511
24	—	—	—	3,00	—	—	1,003	2,88	β	511
25	768	m	1,003	3,01	—	—	—	2,87	β	622
26	788	d	0,977	3,03	—	—	—	—	β	211
27	804	d	0,958	3,01	789	md	0,976	2,89	α	211
28	820	md	0,939	3,02	801	md	0,962	2,88	α	300
29	—	—	—	2,98	—	—	—	—	α	351
30	865	md	0,890	3,00	831	mf	0,927	2,88	α	302
31	—	—	—	3,02	846	d	0,911	2,89	α	321
32	899	d	0,857	—	859	d	0,896	2,87	α	220
33	922	m	0,835	3,02	891	m	0,864	2,89	α	321
34	945	d	0,815	2,99	908	d	0,848	2,89	α	301
35	965	m	0,798	—	924	md	0,833	—	α	—
36	978	mf	0,787	3,01	—	—	—	—	α	221
									α	322
									α	411
									α	622

Riassumendo i risultati delle diverse distanze d calcolate dai valori osservati, si nota che per le facce ad indici dispari la distanza reticolare si presenta doppia di quella calcolabile con la formula di cui sopra ⁽¹⁾; e fra

⁽¹⁾ Questo fatto si può spiegare considerando come i valori di d calcolati con la formula di cui sopra rappresentano la distanza fra due serie di piani equidistanti e paralleli indipendentemente dalla natura degli atomi di cui sono costituiti mentre le distanze d date dal fotogramma sono quelle che intercedono fra un piano e quello immediatamente successivo egualmente costituito. Ora appunto i piani ad indici dispari sono alternativamente costituiti da piani di Ca e piani di C per cui la distanza osservata è doppia di quella calcolata geometricamente.

queste la più caratteristica, la (111), per la quale il confronto delle intensità conferma la struttura data da Bragg e riportata nella fig. 5 (1). Come

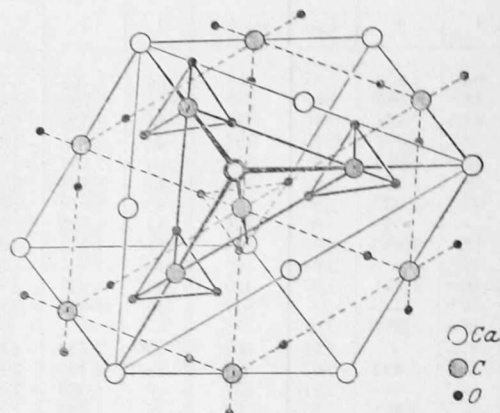


FIG. 5.

si vede in questa, la intensità della (111) è diminuita dalla interferenza fra due piani successivamente formati di gruppi CO₃ e di atomi di metallo e precisamente è funzione della differenza fra il numero atomico del metallo e quello della somma dei componenti il gruppo CO₃. Questo fatto ci spiega come detta linea nei nostri fotogrammi scompaia, tranne che in quello della magnesite, nella quale detta differenza è massima.

I valori medi per le d_{100} , calcolati rispettivamente in funzione delle radiazioni K_{α} e K_{β} , sono:

	$(d_{100})_{\alpha}$	$(d_{100})_{\beta}$		$(d_{100})_{\alpha}$	$(d_{100})_{\beta}$
Smithsonite. . .	2,720 Å	2,69 Å	Calcite. . .	3,005 Å	2,97 Å
Magnesite. . . .	2,710 Å	2,68 Å	Dolomite . . .	2,875 Å	2,87 Å

Tenendo come molto più precisi i valori dedotti dalle radiazioni K_{α} , si può calcolare lo spigolo a del romboedro della fig. 5 colla formula $a = \frac{2 d_{100}}{\text{sen } \alpha \text{ sen } \varepsilon}$ dove α è l'angolo formato fra i vettori fondamentali ed ε l'angolo che formano fra loro le facce (100):(010) del romboedro di sfaldatura. Il volume dell'elemento di base si deduce con la formula $V = a^3 \text{sen}^2 \alpha \text{sen } \varepsilon$; ed infine il peso specifico, tenendo conto che la cella elementare è occupata da 4 molecole, è dato da

$$\text{peso spec.} = \frac{4 \text{ peso mol. } 1,64 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}}{V \cdot 10^{-24} \text{ cc.}}$$

(1) Dall'Ewald, *Kristalle u. Röntgenstrahlen*, pag. 159 (1923).

Si calcolano così i seguenti valori:

	a in Å	V in cc. 10^{-24}	Peso specifico	
			calcolato	noto
Smithsonite	5,870	182,3	4,51	4,3 -4,4
Magnesite	5,840	179,8	3,08	3,0 -3,10
Dolomite	6,143	211,6	2,86	2,8 -2,90
Calcite	6,362	238,0	2,76	2,72 2,73

Come si vede, i dati sperimentali noti coi precedenti metodi sono in buonissimo accordo con quelli calcolati dalle costanti reticolari.

I valori da noi ottenuti per la calcite concordano perfettamente con quelli di Schiebold (*loc. cit.*).

Per la dolomite era da presumere una deformazione del reticolo dei componenti, in modo che il romboedro di base avesse un volume medio fra quelli della magnesite e della calcite. I nostri dati sperimentali concordano infatti pienamente con questa ipotesi: la media dei volumi degli elementi di base dei carbonati di calcio e di magnesio sarebbe $208,9 \cdot 10^{-24}$ cc., mentre dalle nostre misure si deduce il valore $211,6 \cdot 10^{-24}$ cc. (diff. +1 %).

Per la smithsonite e la magnesite l'isomorfismo è perfetto non solo negli angoli α , che sono rispettivamente $103^{\circ}, 28'$ e $103^{\circ}, 21' \frac{1}{2}$, ma anche negli spigoli $a = 5,87$ Å e $5,84$ Å. I detti valori angolari sono noti dalla cristallografia, e molto probabilmente l'angolo *vero* della smithsonite è effettivamente alquanto inferiore; cosa spiegabile, data la difficoltà di avere cristalli ben formati di questa sostanza; ciò porterebbe ad una modificazione, in accordo col fatto, da noi constatato, che la lunghezza dello spigolo del romboedro di base diminuisce col crescere dell'angolo:

Calcite . . . $101^{\circ}, 55'$ $a = 6,36$ Å	Siderite . . . $103^{\circ}, 4'$ $a = 6,03$ Å
Dolomite . . $102^{\circ}, 52'$ $a = 6,14$ Å	Smithsonite . $103^{\circ}, 28'$ $a = 5,87$ Å
Rodocrosite . $102^{\circ}, 50'$ $a = 6,03$ Å	Magnesite . . $103^{\circ}, 21'$ $a = 5,84$ Å

Nel confronto va però osservato che i valori riportati per i carbonati di manganese e di ferro sono di Wyckoff e da questi ottenuti col metodo di Laue.