
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI COCCO

La struttura della mirabilite

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.5, p. 690–698.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_5_690_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Mineralogia. — *La struttura della mirabilite* (*). Nota di GIOVANNI COCCO, presentata (**) dal Socio G. CAROBBI.

La mirabilite è il solfato di sodio decaidrato: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; trovasi in natura tra i minerali dei depositi salini e come efflorescenza nei sali delle fumarole vulcaniche. È facilmente solubile in acqua e si disidrata con molta facilità trasformandosi in thenardite. È monoclina prismatica e si presenta in cristalli granulari, tabulari o aciculari; è incolore e trasparente.

LA CELLA ELEMENTARE.

Precedentemente erano state determinate (1, 2) le costanti della cella elementare ed il gruppo spaziale della mirabilite; essi sono:

$$\begin{aligned} a_0 &= 11,48 \text{ \AA} & Z &= 4 \\ b_0 &= 10,35 & D &= 1,47 \\ c_0 &= 12,82 & D_x &= 1,49 \\ \beta &= 107^\circ 40'. \end{aligned}$$

Gruppo spaziale: $P 2_1/c = C_{2h}^5$.

Allo scopo di determinare la struttura della mirabilite sono stati eseguiti dei fotogrammi di Weissenberg equinclinati, con asse di rotazione $[010]$, sino al livello 10, e fotogrammi di Buerger per le sezioni $0kl$ ed hko . Sono state usate rispettivamente le radiazioni del rame e quella del molibdeno filtrate. La misura delle intensità degli effetti di diffrazione è stata eseguita visualmente e controllata con un microdensitometro.

PROIEZIONI PATTERSON.

In base ai dati sperimentali sono state eseguite proiezioni e sezioni Patterson, delle quali qui di seguito vengono descritte le caratteristiche.

(*) Lavoro eseguito presso il Centro di Studi per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R. di Firenze per conto del Gruppo di ricerche per la cristallografia e strutturistica mineralogica. Dei risultati è stata data comunicazione nel settembre 1960 al XVII Congresso della S.M.I. in Napoli. Ringrazio il prof. Vasco Rossetti, Direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Cagliari, per avermi permesso di eseguire il presente lavoro a Firenze. Ringrazio inoltre il prof. Guido Carobbi per aver messo a mia disposizione i mezzi necessari.

(**) Nella seduta del 12 maggio 1962.

Proiezione (u v o) (fig. 1).

I massimi più intensi di questa proiezione sono allineati per $u = 0$ ed $u = 1/2$. I massimi di minore entità si allineano ad $u = 1/8$ ed $u = 3/8$; i più deboli infine sono ad $u = 1/4$. La proiezione è quasi simmetrica rispetto ad un centro, per u e v uguali ad $1/4$. Da questa proiezione si può desumere che gli atomi a maggior numero atomico potrebbero essere disposti lungo linee parallele a y , cioè in piani normali a x , e distanti tra loro $1/2 x$.

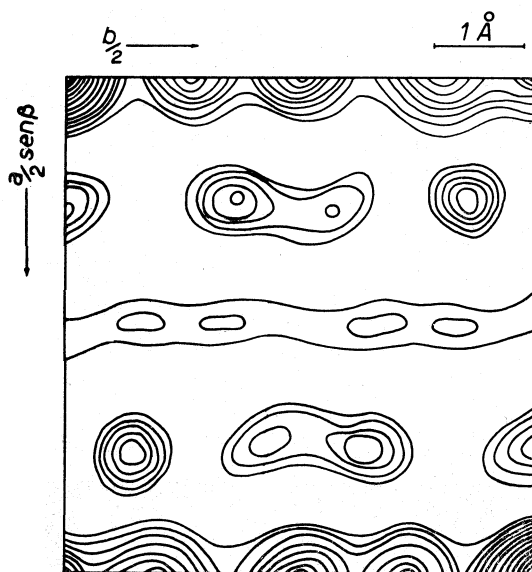


Fig. 1. - Proiezione Patterson ($u v o$).

Proiezione (u o w) (fig. 2).

Anche in questa proiezione i massimi più intensi, tranne due, giacciono secondo linee parallele a w distanti tra loro $1/2 u$. Due massimi, anch'essi sufficientemente intensi, hanno coordinate Patterson $u = 6,5$ per $w = 8 \div 9$ e $w = 20 \div 22/60$.

Proiezione (o v w) (fig. 3).

In questa proiezione, oltre al massimo all'origine, si notano due grossi massimi a $v = 1/4$, $w = 1/2$ (A) e $w = 0$, $v = 1/2$ (B). Le distanze di questi massimi dall'origine potrebbero essere attribuite anche qui agli atomi a numero atomico maggiore (S—S, S—Na, Na—Na).

Il metodo delle sovrapposizioni, mostra che i massimi, indicati in fig. 3 con le lettere A, B, C, D, oltre a quello all'origine, permangono coincidenti.

Le coordinate Fourier, desunte da quelle Patterson, potrebbero riferirsi, per i massimi di cui sopra, allo zolfo ed eventualmente al sodio; non sarebbe

da escludere comunque, tenendo presenti considerazioni di gruppo spaziale e di raggio atomico, che Na e S siano, almeno in parte, sovrapposti.

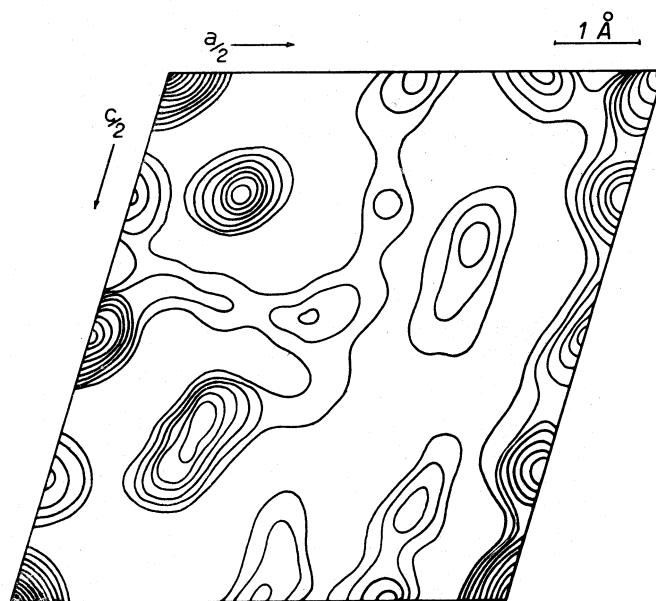


Fig. 2. - Proiezione Patterson (uow).

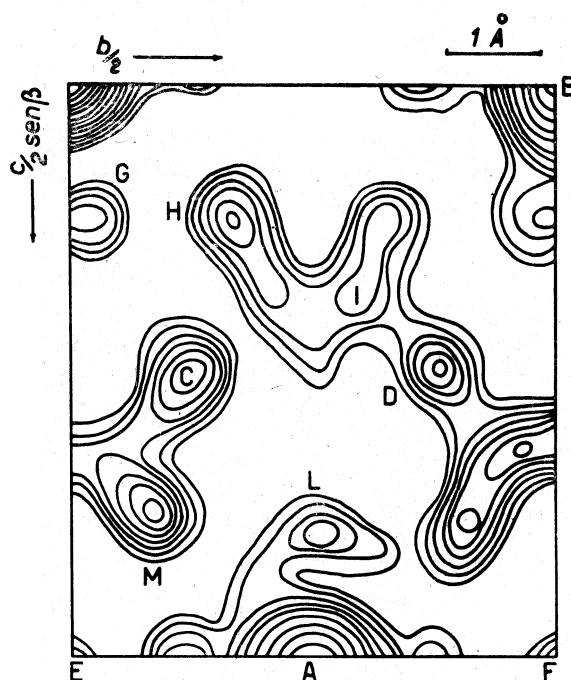


Fig. 3. - Proiezione Patterson (ovw).

Ammessso che ai 4 atomi di solfo presenti nella cella siano sovrapposti 4 atomi di sodio, con coordinate $y \approx 1/8$ e $z \approx 1/4$, i massimi D e C nella

Patterson indicherebbero le posizioni degli altri 4 atomi di sodio, con coordinate $y \approx 1/4$ e $z \approx 1/2$ ed equivalenti.

SEZIONI PATTERSON.

Poiché le proiezioni Patterson non hanno dato informazioni sufficienti per la determinazione della coordinata x dei diversi atomi, si è pensato di eseguire delle «sezioni» Patterson parallele al piano vw , e per intervalli su u di 0, $1/8$, $1/4$, $3/8$, $1/2$.

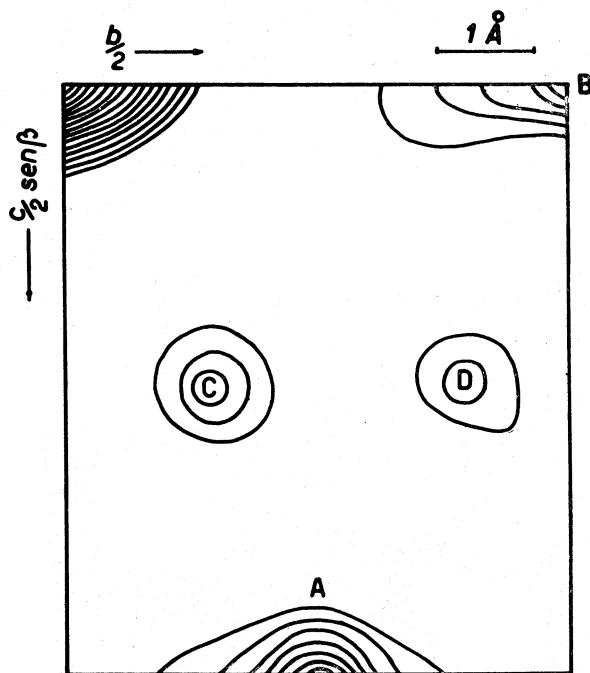


Fig. 4. - Sezione Patterson (0vw).

Nella sezione 0 (fig. 4) sono presenti, oltre a quello dell'origine, soltanto 4 massimi, indicati nella Patterson di fig. 3 con le lettere A, B, C, D.

La sezione per l'intervallo su u uguale a $1/2$ è speculare rispetto alla precedente. La disposizione dei massimi in queste due sezioni che, come già osservato per la Patterson ($uv0$), dovrebbero rappresentare distanze S—Na, conferma che due atomi di solfo e quattro atomi di sodio, a due a due equivalenti, giacciono su uno stesso piano; gli altri due atomi di solfo, insieme alle altre due coppie di atomi di sodio, giacciono su un piano a $1/2$ dal primo.

Le coordinate degli atomi di sodio e di solfo, ottenute trasformando attraverso considerazioni di gruppo spaziale le coordinate Patterson in coordinate Fourier sono, salvo piccole variazioni, le seguenti:

S	$1/4$	$1/8$	$1/4$
Na (1)	$1/4$	$5/8$	$1/4$
Na (2)	$1/4$	$3/4$	$1/2$.

Tale disposizione giustifica (vedi fig. 3) oltre il massimo all'origine, quelli indicati con le lettere A, B, C, D ed i piccoli massimi E, F ai vertici del rettangolo.

Le sezioni Patterson per intervalli su u uguali ad $1/4$, $1/8$ e $3/8$, che non vengono riportate per esigenze di spazio, hanno permesso di individuare la disposizione degli ossigeni intorno al sodio ed intorno allo zolfo; indeterminati restavano in tutta la cella otto ossigeni.

COORDINATE DEGLI ATOMI.

Le informazioni fin qui acquisite circa la disposizione reciproca degli atomi hanno permesso di prospettare un modello di struttura. Si è quindi pervenuti ad una disposizione degli atomi le cui coordinate hanno portato, mediante il calcolo dei fattori di struttura, alla determinazione del segno dei

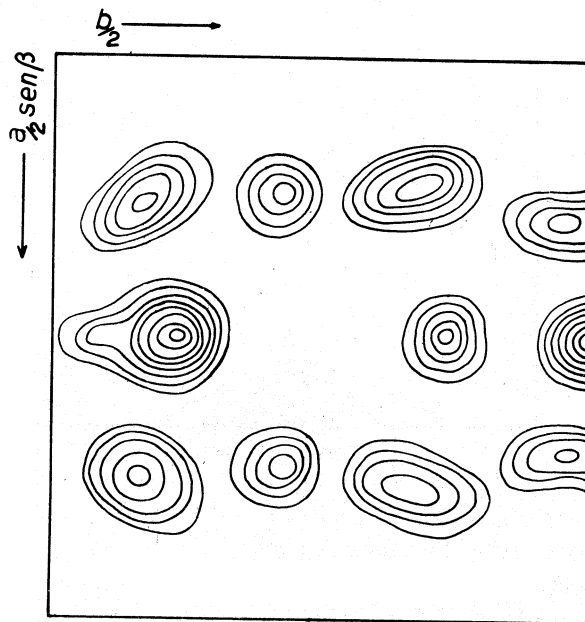
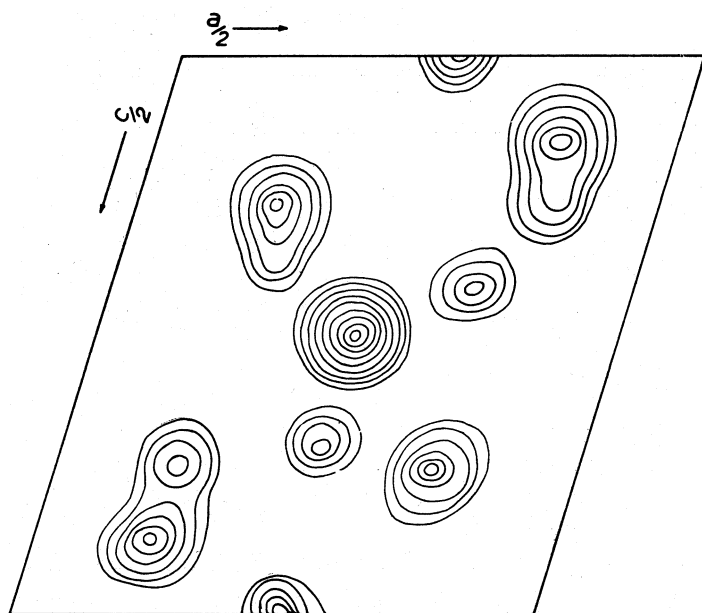
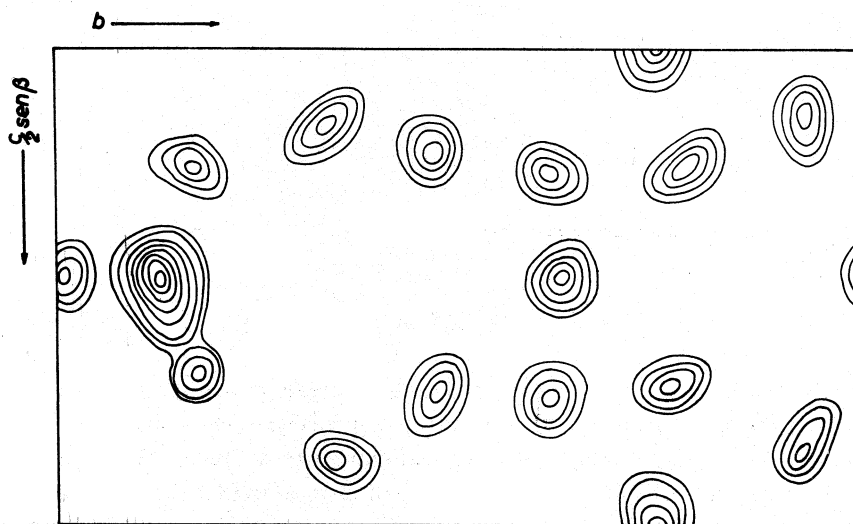


Fig. 5. - Proiezione della densità elettronica sul piano xy .

fattori osservati. Con i dati numerici ottenuti, si sono calcolate e disegnate le sintesi di Fourier per le sezioni $h k 0$ e $h 0 l$, riportate rispettivamente nelle figg. 5 e 6. Problemi particolari di sovrapposizione ci hanno consigliato di eseguire una proiezione sul piano ($0 k l$) anziché per l'intera cella soltanto per la metà nella direzione x . La sezione Fourier così ottenuta è illustrata in fig. 7. Mediante una serie di sintesi di Fourier differenziali, si sono apportate delle correzioni alle coordinate degli atomi che, allo stato attuale del raffi-

Fig. 6. - Proiezione della densità elettronica sul piano xz .Fig. 7. - Proiezione della densità elettronica di mezza cella sul piano yz .

namento della struttura, risultano come da elenco riportato nella tabella seguente.

Il fattore R è compreso tra 0,19 per la sezione $h k 0$, e 0,29 per la sezione $h 0 l$.

Coordinate atomiche in millesimi dei lati della cella per unità asimmetrica.

Atomo	X	Y	Z
O (1)	130	464	115
O (2)	406	613	130
O (3)	140	780	133
O (4)	367	466	400
O (5)	111	618	367
O (6)	356	780	367
O (7)	120	932	438
O (8)	367	558	583
O (9)	355	186	209
O (10)	144	186	192
O (11)	240	0	233
O (12)	250	167	341
O (13)	408	342	58
O (14)	105	364	442
Na (1)	249	613	250
Na (2)	251	755	492
S	251	139	260

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

La struttura della mirabilite nel suo insieme è costituita da ottaedri, risultanti dalla coordinazione Na—O, uniti fra loro per uno spigolo e formanti delle catene a zig zag sviluppantesi parallelamente a (100). Per chiarire meglio il concetto, si può considerare un allineamento di ottaedri parallelo a [001], con intercalati, una volta a destra e una volta a sinistra dell'allineamento, altrettanti ottaedri, collegati ai primi, come già si è detto, mediante uno spigolo. In ciascuna cella sono presenti due di queste catene, di quattro ottaedri ciascuna, le quali possono considerarsi, immaginandole proiettate su un piano ad esse normale, disposte su due quadranti diametralmente opposti. Nei due quadranti liberi, utilizzando la stessa rappresentazione prospettica, sono localizzate rispettivamente due coppie di tetraedri, risultanti dalla coordinazione S—O, e quattro ossigeni liberi.

La fig. 8 rappresenta schematicamente la disposizione testè descritta.

È interessante notare che nessuno degli atomi di ossigeno coordinati dal solfo coordina il sodio. Gli ossigeni degli ottaedri sono una parte di quelli delle molecole di acqua di costituzione del minerale; esattamente 32 ossigeni dell'acqua, sul totale di 40 della cella elementare, sono coordinati dal sodio.

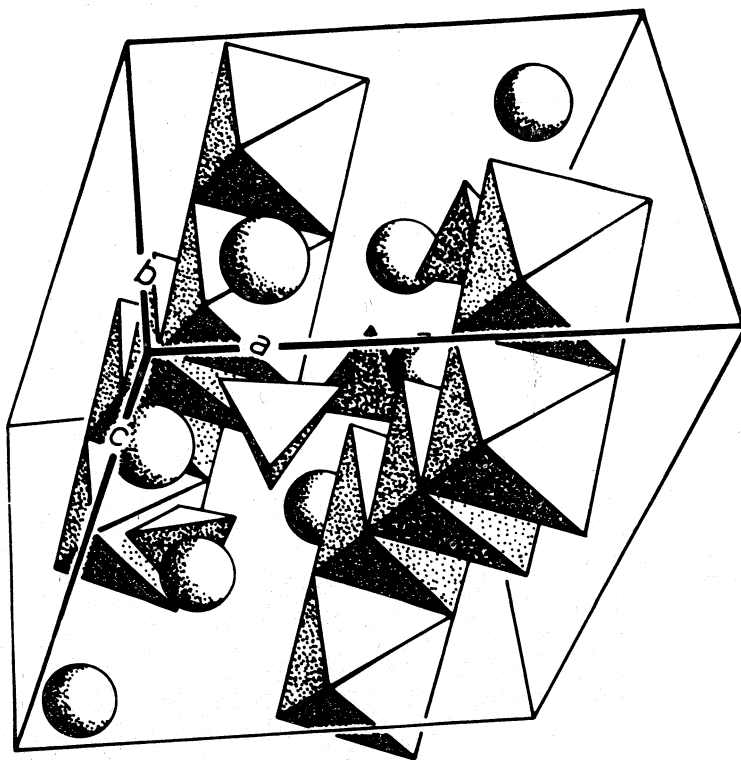


Fig. 8. — Rappresentazione schematica della cella elementare della mirabilite.

Gli otto ossigeni restanti sono gli unici ponti di collegamento, mediante legami idrogeno, tra le due catene di ottaedri, tra le catene di ottaedri e i tetraedri, ed inoltre fra gli ossigeni degli ottaedri, della stessa catena. Tutta la struttura è, in ultima analisi, tenuta insieme dai legami idrogeno, prova ne sia il fatto che anche un debole riscaldamento od un ambiente secco, determinano la distruzione del reticolo della mirabilite per perdita di acqua e ricristallizzazione del sale sotto forma anidra. Le proprietà fisiche del minerale sono giustificate dalla struttura proposta: l'indice di rifrazione maggiore coincide con la direzione di allungamento delle catene, ed il segno ottico, è quello che ci si aspetta da una struttura di questo tipo. La sfaldatura è parallela al piano (100), nel quale si ha appunto la massima densità reticolare.

La disposizione delle catene non crea presupposti per una eventuale geminazione, del resto mai riscontrata per questo minerale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. COCCO, V. ROSSETTI, *La cella elementare della mirabilite*, « Per. Min. », 28, 231 (1959).
- [2] A. ALIETTI, *Osservazioni sulla mirabilite di Figno e sul solfato di sodio decaidrato*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. 8^a, vol. 26, 689 (1959).
- [3] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Birmingham 1952.