

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

EGIDIO CORAZZA, CESARE SABELLI

## Notizie cristallografiche sulla kaliborite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.5, p. 707–711.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1965\\_8\\_38\\_5\\_707\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_5_707_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/>



**Cristallografia.** — *Notizie cristallografiche sulla kaliborite* (\*). Nota di EGIZIO CORAZZA e CESARE SABELLI, presentata (\*\*) dal Socio G. CAROBBI.

Nell'ambito del programma di ricerche della Sezione di Firenze del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R. è stato intrapreso lo studio cristallografico-strutturale della kaliborite,  $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . In questa nota vengono riportati i dati diffrattometrici (allo scopo di contribuire all'aggiornamento dell'indice A.S.T.M.) ed i risultati fino ad ora conseguiti nell'indagine della struttura cristallina del minerale. L'indice R di attendibilità, allo stato attuale delle ricerche, è del 15%.

La kaliborite è stata studiata nel 1947 da Francisco Pardillo Vaquer [1]. Nel lavoro l'autore riporta i dati di studi precedenti, consistenti principalmente nella ricerca della composizione chimica del minerale, e ne discute i risultati. Egli, in base al volume della cella elementare ed alla densità, assegna alla kaliborite la formula  $\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ , in modo da ottenere un numero di molecole presenti nella cella uguale a 4. A tale scopo egli porta a 15 il numero di molecole d'acqua, mentre dalle analisi chimiche precedenti esse variavano da 7 a 9.

L'analisi cristallografica oggetto del presente lavoro mostra che nella intera cella sono presenti, oltre ad un atomo di potassio e due di magnesio, 12 atomi di boro e 30 ossigeni. La composizione chimica del minerale risulta perciò  $\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , in buon accordo con i risultati dell'analisi chimica eseguita da Van't Hoff [2]. L'inconveniente di uno  $Z$  molto superiore a 4, che ha portato Pardillo ad accrescere il peso molecolare aumentando il grado di idratazione, non si è verificato perché il volume della cella elementare è risultato molto più basso, come si può notare da un confronto fra le costanti reticolari determinate dall'autore spagnolo:

$$a = 19,00 \text{ \AA} \quad b = 8,62 \text{ \AA} \quad c = 15,00 \text{ \AA} \quad \beta = 99^\circ 54'$$

e quelle trovate da noi. Il gruppo spaziale secondo Pardillo è il  $Cc$ . Il peso specifico di  $2,116 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  è in buon accordo con i valori precedentemente determinati. L'autore fa anche una ipotesi strutturale, che appare poco attendibile soprattutto per il disaccordo fra le intensità osservate e quelle calcolate. Questa ipotesi, confrontata poi con il modello strutturale discusso in questa Nota, è risultata del tutto inesatta.

(\*) Lavoro eseguito presso la Sezione di Firenze del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R., Istituto di Mineralogia di Firenze.

(\*\*) Nella seduta dell'8 maggio 1965.

TABELLA I.

$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	I/I <sub>0</sub>	$h k l$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{oss}}$	I/I <sub>0</sub>
0 0 2	7,218	7,175	100	$\bar{6}$ 0 2	2,997	2,995	6
$\bar{2}$ 0 2	6,217	6,195	66	4 2 1	2,955	2,957	2
$\bar{1}$ 1 2	5,455	5,446	10	5 1 2	2,866	2,869	11
2 0 2	5,230	5,214	2	$\bar{4}$ 2 3	2,757	2,757	2
1 1 2	5,067	5,060	3	$\bar{1}$ 3 1	2,740		
0 2 0	4,214	4,196	8	3 1 4	2,733	2,735	10
$\bar{4}$ 0 2	4,204			0 2 4	2,741		
1 1 3	3,944	3,945	2	$\bar{3}$ 1 5	2,663	2,662	14
2 2 0	3,825	3,827	10	$\bar{1}$ 3 2	2,615	2,617	9
$\bar{2}$ 2 1	3,767	3,771	11	4 0 4	2,615		
$\bar{3}$ 1 3	3,719	3,718	3	$\bar{6}$ 2 1	2,490	2,489	16
0 2 2	3,639	3,640	3	7 1 0	2,490		
2 2 1	3,632			$\bar{7}$ 1 2	2,486		
0 0 4	3,609	3,603	6	$\bar{6}$ 2 2	2,442	2,445	2
$\bar{2}$ 0 4	3,578	3,576	14	0 0 6	2,406	2,405	14
$\bar{2}$ 2 2	3,488	3,492	7	0 2 5	2,382	2,383	10
$\bar{1}$ 1 4	3,361	3,361	19	1 3 3	2,378		
$\bar{5}$ 1 2	3,244	3,232	5	$\bar{7}$ 1 3	2,381		
3 1 3	3,222			$\bar{5}$ 1 5	2,385		
2 0 4	3,171	3,172	2	6 2 1	2,375	2,368	2
1 1 4	3,175			$\bar{1}$ 1 6	2,345		
$\bar{4}$ 0 4	3,109	3,111	26	3 3 2	2,351	2,348	18
$\bar{2}$ 2 3	3,108			3 1 5	2,350		
$\bar{4}$ 2 1	3,103						

Il materiale cristallino usato per il presente lavoro proviene dal Sallent (Barcellona). Per le riprese ai raggi X è stato usato un cristallo limpido e ben formato, di dimensioni, nelle tre direzioni cristallografiche, di  $0,6 \times 0,3 \times 0,4$  mm<sup>3</sup>. Come asse di rotazione è stato usato il  $b$  cristallografico e sono state effettuate riprese, con un apparecchio Weissenberg munito di dispositivo

di integrazione, su otto livelli: da  $k = 0$  a  $k = 7$ . Le intensità sono state lette per mezzo di un microdensitometro e sono state messe in scala relativa con l'aiuto dei due livelli  $h k 0$  e  $0 k l$  ottenuti, utilizzando lo stesso cristallo, alla camera di precessione. Sono stati registrati in totale 2161 effetti di diffrazione di cui 457 al di sotto del limite di osservazione.

Su di una parte dello stesso campione, preventivamente macinata, è stato eseguito un diffrattogramma <sup>(1)</sup>; gli effetti di diffrazione che vi compaiono

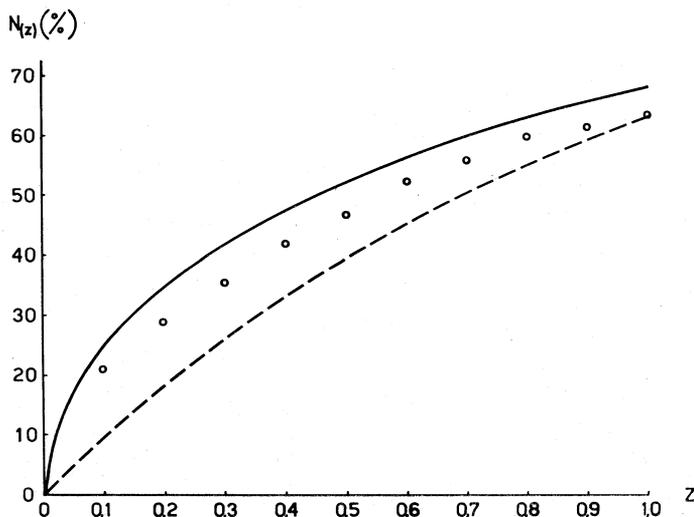


Fig. 1.

sono stati indicizzati con l'aiuto delle informazioni fornite dai fotogrammi di cristallo singolo ed in base alle costanti della cella misurate su questi stessi fotogrammi. I dati ricavati dal diagramma di polvere sono stati quindi introdotti in un raffinamento dei parametri reticolari con il metodo dei minimi quadrati. Allo scopo è stato messo a punto dagli autori un programma per l'elaboratore elettronico 1620 I.B.M. Dopo alcuni cicli di affinamento si è giunti ai seguenti valori definitivi:

$$a = 18,53 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad b = 8,43 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 14,665 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$\beta = 100,13^\circ \pm 0,12^\circ.$$

La densità calcolata in base alle costanti trovate, considerando presenti quattro molecole nella cella elementare, è di  $2,111 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , in ottimo accordo con il valore sperimentale di Pardillo di  $2,116 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Nella Tabella I vengono elencati gli indici, i  $d_{hkl}$  (in  $\text{\AA}$ ) e le intensità relative delle righe del diffrattogramma.

(1) È stato utilizzato un diffrattometro General Electric XRD-5 con radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata su Ni, velocità angolare del goniometro  $0,2^\circ$  al minuto. Come standard interno è stato usato il fluoruro di sodio.

Per le condizioni derivanti dalle estinzioni sistematiche, sono possibili i due gruppi spaziali  $Cc$  ed il corrispondente centrosimmetrico  $C2/c$ .

Giacché la prova di piezoelettricità ha dato risultato negativo, per accertarsi della presenza o meno del centro di simmetria si è applicato il metodo statistico di Howells, Phillips e Rogers [3]. Il diagramma, riportato nella Fig. 1, mostra le curve teoriche di centrosimmetricità (linea continua) e di non centrosimmetricità (linea tratteggiata). I punti sperimentali relativi ai dati tridimensionali della kaliborite si trovano in posizione pressoché intermedia fra le due curve: non si può trarre quindi alcuna indicazione per la scelta del gruppo spaziale.

TABELLA II.

*Coordinate atomiche in frazioni dei lati della cella.*

Atomo	$x$	$y$	$z$	Atomo	$x$	$y$	$z$
K	.000	.119	.250	O <sub>10</sub>	.254	.957	.064
Mg	.139	.426	.167	O <sub>11</sub>	.298	.486	.091
O <sub>1</sub>	.033	.490	.113	O <sub>12</sub>	.423	.136	.106
O <sub>2</sub>	.172	.463	.041	O <sub>13</sub>	.294	.609	.237
O <sub>3</sub>	.245	.347	.212	O <sub>14</sub>	.377	.399	.227
O <sub>4</sub>	.390	.876	.207	O <sub>15</sub>	.428	.592	.057
O <sub>5</sub>	.098	.203	.121	B <sub>1</sub>	.240	.494	.025
O <sub>6</sub>	.166	.733	.208	B <sub>2</sub>	.306	.462	.195
O <sub>7</sub>	.014	.733	.024	B <sub>3</sub>	.263	.199	.250
O <sub>8</sub>	.117	.876	.105	B <sub>4</sub>	.111	.795	.197
O <sub>9</sub>	.037	.734	.190	B <sub>5</sub>	.500	.148	.107
				B <sub>6</sub>	.070	.839	.026

Inizialmente è stato scelto il gruppo  $C2/c$ , ed i risultati fino ad ora conseguiti non danno alcuna indicazione contraria alla scelta fatta; l'atomo di K deve quindi occupare una posizione speciale.

Lo studio strutturale della kaliborite è stato affrontato, contemporaneamente, sia attraverso la interpretazione della Patterson tridimensionale sia per mezzo di una indagine diretta, basata sul metodo statistico proposto da Cochran e Woolfson [4]. Naturalmente gli effetti di diffrazione erano stati messi in scala assoluta per mezzo del metodo di Wilson [5].

L'indagine statistica ha permesso di attribuire il segno a 275 effetti di diffrazione, cioè circa al 13% del totale dei riflessi registrati. Una Fourier tridimensionale ottenuta con questi segni ha mostrato un notevole numero di

massimi, due dei quali risaltano per la loro intensità. Essi sono stati attribuiti all'atomo di potassio (sull'asse binario) ed all'atomo di magnesio, in posizione generale, intorno al quale sono stati notati altri sei massimi in posizione ottaedrica ed a distanza utile per essere considerati ossigeni coordinati dal magnesio. Parallelamente, dall'esame della sintesi di Patterson, si giungeva alla stessa conclusione. Per mezzo di due ulteriori sintesi di Fourier sono state determinate le coordinate dei rimanenti ossigeni e quelle dei bori. Le posizioni atomiche, riportate nella Tabella II, conducono ad un indice R di attendibilità, tra fattori di struttura osservati e calcolati, del 15%.

La struttura risulta costituita da catene di polioni  $[B_6O_8(OH)_5]_n^{-3n}$  che si estendono parallelamente a  $b$ , intorno alla elicogira, mediante il collegamento per un vertice di un tetraedro  $BO_4$  con un triangolo  $BO_3$  in alternanza. Questi ioni complessi sono costituiti da due tetraedri  $BO_4$ , un tetraedro  $BO_2(OH)_2$ , un triangolo  $BO_3$ , un triangolo  $BO_2(OH)$  ed un terzo triangolo  $BO(OH)_2$ . Fra l'una e l'altra delle catene così costituite fanno da ponte gli ottaedri del magnesio (legati per quattro vertici ai gruppi del boro) e gli atomi di potassio. Questi ultimi coordinano, secondo un cubo leggermente distorto, otto atomi di ossigeno, quattro dei quali appartenenti alle catene del boro e gli altri quattro in comune con il magnesio.

Le distanze interatomiche e gli angoli di legame sono tutti entro i limiti noti in letteratura.

La correzione delle intensità, il calcolo dei fattori di struttura ed il calcolo delle Fourier sono stati effettuati con l'elaboratore elettronico I.B.M. 1620 usando i programmi di Scatturin, Bellon, Albano e Pompa, che qui ringraziamo.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. PARDILLO VAQUER, *La kaliborite de Sallent (Barcelona)*, « Estudios Geologicos », VII, 41 (1947).
- [2] J. H. VAN'T HOFF, *Die künstliche darstellung von Kaliborit*, « Zeit. für Kristall. », XXXVIII, 175 (1904).
- [3] E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, D. ROGERS, *The probability distribution of X-ray intensities. - II. Experimental investigation and the X-ray detection of centres of symmetry*, « Acta Cryst. », III, 210 (1950).
- [4] M. M. WOOLFSON, *Direct methods in crystallography*, 50 Clarendon Press (1961).
- [5] M. J. BUERGER, *Crystal-structure analysis*, 233, John Wiley (1960).

ABSTRACT. — The lattice parameters of kaliborite,  $HKMg_2B_{12}O_{16}(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ , were determined from photographs and diffractometer data:

$$a = 18.53 \pm 0.03 \text{ \AA} \quad b = 8.43 \pm 0.02 \text{ \AA} \quad c = 14.665 \pm 0.007 \text{ \AA} \quad \beta = 100.13^\circ \pm 0.12^\circ$$

The space group is  $C 2/c$ , monoclinic.

Oxygen and boron atoms are arranged into complex ions  $[B_6O_8(OH)_5]_n^{-3n}$ , linked to each other along the  $b$  axis by alternating  $BO_4$  tetrahedra and  $BO_3$  triangles. The Mg atoms are 6-coordinated according to an octahedron, and the K atoms have a cubic distorted coordination. These cations form the bridges among the boron-oxygen chains.

At this stage of work the reliability index R is 15%.