
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

CESARE SABELLI

La struttura della darapskite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.6, p. 874–887.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_6_874_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 darapskite* (*). Nota di CESARE SABELLI, presentata(**) dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — The crystal structure of darapskite, $\text{Na}_3(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, was determined and refined using three-dimensional X-ray data collected from a synthetic crystal. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/m$, with

$$a = 10.564 \quad b = 6.911 \quad c = 5.194 \text{ \AA} \quad \beta = 102.78^\circ$$

Two molecules are in the unit cell. Intensities were estimated by a microdensitometer from Weissenberg photographs about the b axis. The structure was derived from three-dimensional Patterson and electron-density maps and refined by the least-squares method. The final R index for 542 observed reflections is 0.09.

In the structure the sodium atom Na_1 coordinates six oxygen atoms according to a distorted octahedron, whereas the sodium atom Na_2 links seven oxygen atoms building up a polyhedron similar to an irregular octahedron with a centered edge. The SO_4 and NO_3 groups are quite regular. The Na_1 octahedra are connected to each other alternatively by one face and one edge, to form a chain in the b direction. Among these chains are located the Na_2 polyhedra as well as the SO_4 and NO_3 groups, which form strong connections, mainly in the (010) plane.

The crystals of darapskite show a reticular pseudo-merohedral twinning, the twin axis being [001], with an obliquity of $1^\circ 26'$ and an index of 2.

La darapskite, di formula $\text{Na}_3(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, è conosciuta da molti decenni ed è stata studiata da vari Autori dai punti di vista chimico, ottico e morfologico. Il minerale appartiene al sistema monoclinico, classe prismatica, e presenta due sfaldature perfette {100} e {010} e la geminazione frequente secondo {100}.

Non disponendo di materiale naturale per l'indagine strutturale, è stata eseguita una sintesi utilizzando il solfato ed il nitrato di sodio, secondo le indicazioni fornite da Foote [1] per il sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. I cristalli ottenuti, tabulari secondo {100}, hanno le stesse proprietà ottiche e morfologiche dei cristalli naturali.

Per le ricerche roentgenografiche è stato scelto un frammento di cristallo allungato; l'asse di allungamento è stato individuato otticamente come asse [010]. Dai fotogrammi di cristallo oscillante secondo questo asse è stato ricavato il valore approssimativo del periodo b . I periodi a e c ed il β sono stati ricavati invece da un fotogramma Weissenberg $h\ 0\ l$.

I valori definitivi dei parametri reticolari si sono ottenuti applicando il metodo dei minimi quadrati ai d_{hkl} di 80 riflessi, tutti con θ maggiore di 45° , ricavati dai due fotogrammi di Weissenberg $h\ 0\ l$ ed $h\ k\ 0$, calibrati con uno spettro di polvere d'argento.

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

(**) Nella seduta del 21 giugno 1967.

I valori ottenuti sono i seguenti:

$$a_0 = 10,564 \pm 0,001 \quad b_0 = 6,911 \pm 0,003 \quad c_0 = 5,194 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,78^\circ \pm 0,02^\circ.$$

I rapporti parametrici calcolati con queste costanti ($a_0 : b_0 : c_0 = 1,5286 : 1 : 0,7516$) sono in ottimo accordo con quelli ($a : b : c = 1,5258 : 1 : 0,7514$) ricavati da Osann nel 1894 [2].

Per le condizioni derivanti dalle estinzioni sistematiche sono possibili i due gruppi spaziali $P2_1$ ed il corrispondente centrosimmetrico $P2_1/m$. La densità calcolata sulla base di due molecole di $\text{Na}_3(\text{NO}_3)(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ nella cella elementare risulta di $2,16 \text{ g.cm}^{-3}$, mentre il valore sperimentale riportato in letteratura è di $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$.

La radiazione impiegata per tutte le riprese ai raggi X è stata la $K\alpha$ del rame.

Allo scopo di ricavare le intensità degli effetti di diffrazione è stata eseguita una serie di fotogrammi di Weissenberg dallo strato equatoriale $h\ 0\ l$ fino al livello $h\ 4\ l$, con la tecnica della equinclinazione.

DESCRIZIONE DEL GEMINATO.

Tutti i cristalli esaminati ai raggi X hanno mostrato di essere geminati. Si è tentato, ripetendo più volte la sintesi e cambiando le condizioni di cristallizzazione, di preparare individui singoli. Poiché si sono sempre ottenuti cristalli con le stesse caratteristiche di geminazione, si è tentato di determinare la struttura della darapskite utilizzando i geminati stessi.

Come si può vedere nella fig. 1, le coppie di nodi dei due reticoli reciproci, che sono costituite da un riflesso $h\ k\ l$ di un individuo e da un riflesso $(\bar{h} + \bar{l})\ k\ l$ dell'altro, risultano sovrapposte soltanto sui filari di tipo $h\ k\ 0$: cioè le macchie $h\ 0\ 0$, $h\ 1\ 0$ ecc. del primo individuo coincidono con le macchie $\bar{h}\ 0\ 0$, $\bar{h}\ 1\ 0$ ecc. del secondo. Le altre coppie di nodi cominciano a sdoppiarsi allontanandosi dai filari suddetti e vanno sempre più separandosi al crescere dell'indice l . I nodi di tipo $h\ k\ 5$ dei due individui si alternano quasi perfettamente tra loro simulando un raddoppiamento della costante a . Incrementando ancora l'indice l i nodi si accostano a formare delle nuove coppie, fino ad aversi di nuovo sovrapposizione per i riflessi di tipo $h\ k\ 1\ 0$ (che però con la radiazione impiegata non rientrano nella sfera di riflessione).

Per la valutazione delle intensità non si ha alcuna difficoltà, ovviamente, per i nodi di tipo $h\ k\ 0$, dato che in essi risultano sovrapposti riflessi equivalenti per simmetria. Le intensità dei riflessi nettamente sdoppiati vengono valutate separatamente e poi sommate due a due (ciascun riflesso di un individuo con il corrispondente riflesso dell'altro) in modo da restare nella stessa scala dei riflessi $h\ k\ 0$. Per le coppie di nodi quasi sovrapposti, i più vicini cioè ai filari $h\ k\ 0$, è stato letto un solo valore che rappresenta la somma di due intensità

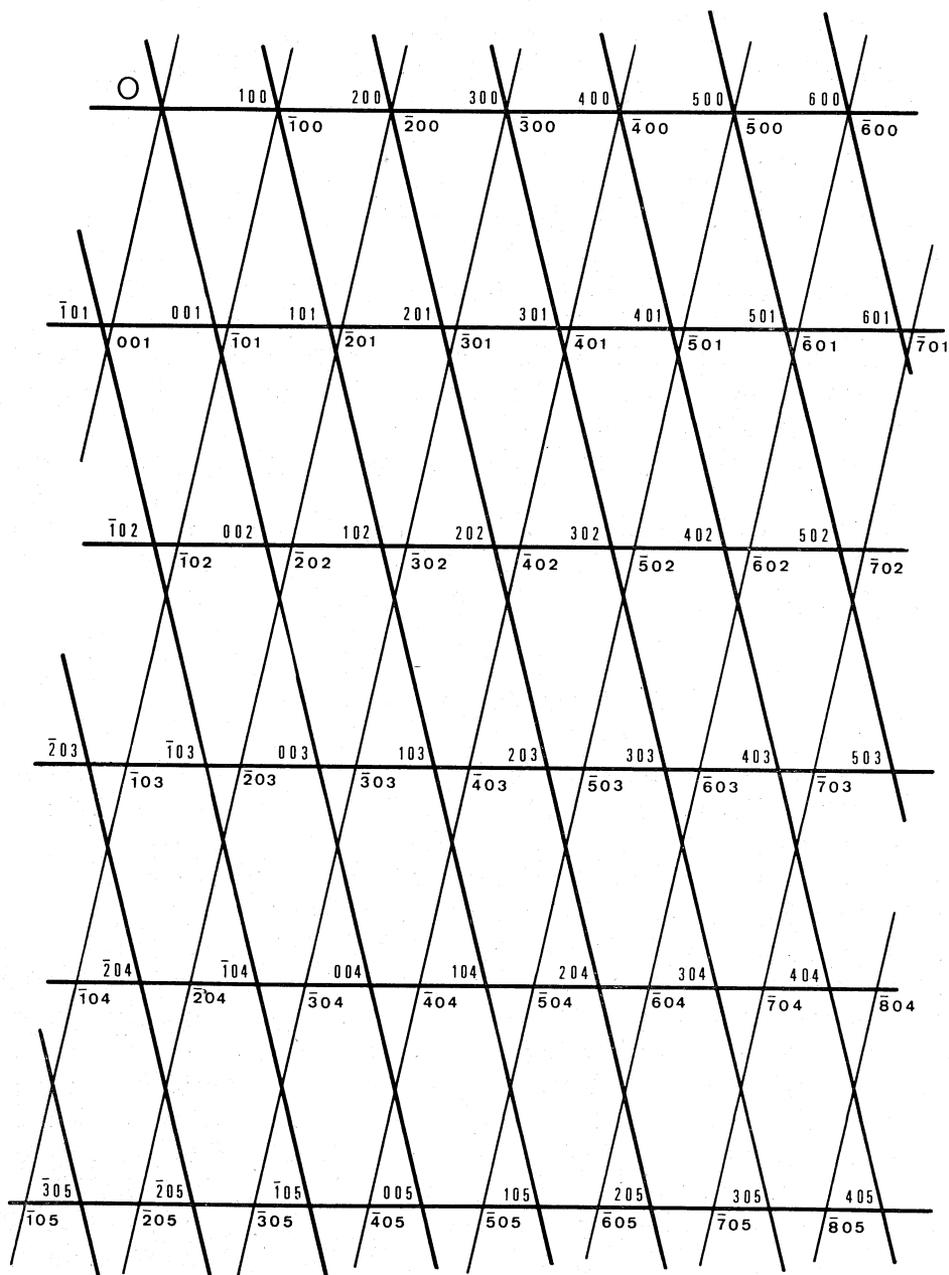


Fig. 1. – Piano hkl dei reticoli reciproci dei due individui del geminato.

I piani a $k = 1, 2$ ecc. sono perfettamente sovrapponibili a quello disegnato.

relative a due riflessi di diverso indice; se i due individui del geminato fossero ugualmente rappresentati non sarebbe possibile ripartire l'intensità somma ai due riflessi che costituiscono la coppia (in tal caso il contributo di ciascuno dei due piani reticolari si potrebbe desumere solo a posteriori, a struttura

risolta). Nel caso in esame però si verifica il fatto che i due individui del geminato non sono ugualmente rappresentati, ma fra le intensità dei riflessi omologhi intercorre un rapporto di circa 1,5; ne consegue che la intensità dovuta alla somma del riflesso A del primo individuo e del riflesso B del secondo non è uguale alla intensità dovuta alla somma del riflesso B del primo individuo e del riflesso A del secondo. Il diverso valore di queste intensità permette di calcolare facilmente il contributo di ciascuno dei due riflessi costituenti la coppia.

Vi è poi l'indeterminazione dovuta alle coppie di riflessi che si trovano in zona di transizione, che non sono cioè ben separati da poterli valutare distintamente, né sono sufficientemente sovrapposti da poter ricavare un solo valore di intensità. Questo inconveniente è del tutto simile a quello che si verifica nella valutazione delle intensità, in una certa zona di θ , delle $K\alpha_1$ e delle $K\alpha_2$. Ai valori delle intensità di questi riflessi è stata apportata una correzione empirica proporzionale alla entità dello sdoppiamento.

DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA.

Dei 635 riflessi indipendenti compresi nella zona di $\sin \theta/\lambda$ esplorata, ne sono stati osservati 542 le cui intensità sono state misurate per mezzo di un microdensitometro e quindi corrette per il fattore di Lorentz-polarizzazione. Non è stata apportata alcuna correzione per l'assorbimento.

Con i valori così corretti e preventivamente riportati ad una stessa scala in base ai tempi di posa dei cinque livelli Weissenberg, è stata calcolata una Patterson tridimensionale. Quasi tutti i massimi più intensi di questa funzione compaiono a 0, $1/2$, $1/4$ e $3/4$ di b ; è quindi molto probabile che il gruppo spaziale corretto sia il centrosimmetrico.

Essendo uguale a 4 la molteplicità degli atomi del gruppo spaziale $P2_1/m$ ed essendo $Z = 2$, l'unità asimmetrica è costituita da mezza molecola, cioè nell'intera cella devono essere compresi i seguenti atomi: 6 Na, 2 S, 2 N, 16 O e 4 H. Ciò significa che gli atomi di S ed N devono trovarsi necessariamente in posizione speciale, a molteplicità 2, e specificatamente sul piano di simmetria (è ovvio che atomi in coordinazione tetraedrica e triangolare non possono occupare un centro di simmetria); almeno un atomo di sodio deve anche trovarsi in posizione speciale. Per quel che riguarda gli ossigeni si possono avere 4 atomi in posizione speciale (e quindi due generali), oppure 6 speciali (ed uno soltanto, che deve necessariamente appartenere al tetraedro SO_4 , in posizione generale).

I più intensi massimi Patterson a 0 e $1/2$ si possono spiegare con vettori S—S, S— Na_2 ed Na_2 — Na_2 (indicando con Na_2 l'atomo di sodio in posizione speciale, anch'esso sul piano di simmetria). I massimi a $1/4$ e $3/4$ invece possono essere dovuti a vettori S— Na_1 ed Na_1 — Na_2 (indicando con Na_1 l'atomo di sodio in posizione generale e supponendo che la sua coordinata y sia molto vicina allo zero). Sono state provate alcune ipotesi soddisfacenti a questi

presupposti ed una di esse ha dato dei risultati incoraggianti; infatti il calcolo dei fattori di struttura, eseguito con il contributo di Na_1 , Na_2 , S e gli ossigeni del tetraedro SO_4 , ha condotto ad un indice di disaccordo di circa il 40%. Per mezzo di una sintesi di Fourier tridimensionale sono stati individuati tutti gli altri atomi, idrogeni esclusi, e l'indice R è sceso al 25%. C'è da notare che sul piano di simmetria, oltre agli atomi di zolfo, azoto e Na_2 , trovano posto sei atomi di ossigeno; nessun atomo occupa i centri di simmetria e soltanto due, un ossigeno ed il sodio Na_1 , sono in posizione generale. Per il calcolo dei fattori di struttura sono stati usati i fattori atomici di diffusione di Cromer e Waber [3].

TABELLA I.

Coordinate atomiche in frazione dei lati della cella.

ATOMO	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	B	$\sigma(B)$
Na_1	0,2746	0,0002	0,4947	0,0006	0,1353	0,0004	1,82 Å ²	0,05 Å ²
Na_2	0,5947	0,0003	0,2500	—	0,2729	0,0007	1,64	0,06
S	0,5788	0,0002	0,7500	—	0,3220	0,0003	0,83	0,03
N.	0,8813	0,0007	0,2500	—	0,4275	0,0015	1,89	0,14
O_1	0,6346	0,0004	0,5751	0,0011	0,2325	0,0009	2,21	0,09
O_2	0,4360	0,0006	0,7500	—	0,2198	0,0012	1,67	0,12
O_3	0,3962	0,0006	0,2500	—	0,3863	0,0012	1,65	0,12
O_4	0,8295	0,0007	0,2500	—	0,1897	0,0014	2,22	0,13
O_5	0,1134	0,0007	0,2500	—	0,0441	0,0013	2,07	0,13
O_6	0,9998	0,0009	0,2500	—	0,4982	0,0017	3,29	0,17
O_7	0,1862	0,0007	0,7500	—	0,4036	0,0014	2,34	0,14

Le posizioni degli atomi ricavate dalla sintesi di Fourier ed i parametri termici isotropi, posti inizialmente uguali ad 1,5 Å² per gli atomi di ossigeno e ad 1 Å² per gli altri atomi, sono stati raffinati con il metodo dei minimi quadrati usando il programma, scritto per l'elaboratore IBM 1620, di Albano e altri [4]. Cinque cicli di raffinamento hanno portato l'indice R al valore di 0,09.

Le coordinate degli atomi ed i parametri termici sono elencati in Tabella I. I valori dei fattori di struttura osservati e calcolati sono riportati in Tabella II.

TABELLA II.

Fattori di struttura osservati e calcolati.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>		
0	0	1	11,1	-11,0	4	0	3	19,5	-19,8	9	0	0	11,9	-13,2		
		2	39,4	-42,4			4	24,6	-28,6			1	18,1	-15,8		
		3	11,2	-10,4			5	3,2	4,4			2	13,9	12,6		
		4	5,4	-4,8	-5	0	6	3,2	2,4	-10	0	3	9,1	10,2		
		5		-4,6			5	6,0	-0,6			5	13,5	9,8		
		6	3,5	3,2			4	9,3	-7,0			4	9,5	-10,0		
-1	0	6	3,9	-4,4			3	12,4	13,2			3	6,6	-3,2		
		5		-4,2			2	6,9	6,0			2	14,6	11,4		
		4	8,6	-9,4			1	13,6	-12,4			1	24,3	-23,0		
		3	21,8	22,0			5	0	38,1	37,6	10	0	0	14,5	12,4	
		2	75,2	92,2			1	58,9	-61,6			1		5,6		
		1	8,0	-7,6			2	49,6	-53,6			2	3,4	-4,2		
1	0	0	37,2	-44,4			3	17,8	19,4			3	13,5	13,4		
		1	10,0	10,4			4	25,5	27,0	-11	0	5	4,1	-1,4		
		2	36,3	35,4			5	4,2	-4,6			4	6,3	4,8		
		3	53,1	-56,2	-6	0	6	3,2	-3,6			3	16,7	-17,2		
		4	5,0	4,4			5	11,8	12,0			2		-0,8		
		5	15,1	17,8			4	10,2	9,6			1	16,1	17,6		
		6	2,2	-1,2			3	3,7	-5,0			11	0	0	7,8	6,0
-2	0	6		-1,4			2	19,6	-18,2			1		2,8		
		5		3,8			1	48,3	-36,6			2	9,3	6,8		
		4	49,4	51,0			6	0	33,9	-35,0	-12	0	4		-0,8	
		3		-1,0			1	19,4	19,6			3	11,1	11,8		
		2	16,4	-17,8			2	46,2	47,4			2	5,6	3,6		
		1	7,8	-6,8			3	25,5	-23,4			1		-1,6		
2	0	0		1,0			4	7,1	6,0			12	0	0	7,8	7,8
		1	58,4	-63,6			5	10,4	11,4			1	12,7	-10,2		
		2	14,8	15,2	-7	0	6	9,6	7,8			13	0	3	3,0	-1,0
		3	41,7	45,8			5	5,5	-5,8			2		1,2		
		4	5,7	-4,0			4	9,9	-7,2			1	8,5	-6,8		
		5	10,3	-10,6			3	17,5	-16,6			13	0	0	17,7	-17,6
		6	7,9	4,8			2	27,9	-28,6			0	1	1	7,4	7,6
-3	0	6	16,5	19,0			1	6,0	7,0			2	12,8	-11,8		
		5		2,2			7	0	43,4	43,8			3	11,2	-11,6	
		4	5,0	-5,6			1	7,6	-5,2			4	9,5	7,0		
		3	6,3	-7,2			2	10,8	10,2			5	9,6	-10,2		
		2	13,4	-11,4			3	10,5	11,0			6	2,5	-1,4		
		1	55,8	-57,8			4	7,6	-10,4			-1	1	6	6,3	4,4
3	0	0	15,9	14,6	-8	0	6	6,6	-5,8			5	3,4	-3,2		
		1	50,2	56,4			5	4,3	-4,2			4	8,8	-7,4		
		2	5,4	-7,2			4	11,0	-13,4			3	18,8	18,2		
		3	15,0	-16,6			3	4,2	6,0			2	3,0	-2,2		
		4	13,1	12,0			2	31,3	30,6			1	15,1	-16,8		
		5	15,8	-16,0			1	3,5	3,4			1	5,8	7,0		
		6	13,0	-14,6			8	0	8,6	5,8		1	34,0	-39,0		
-4	0	6	4,9	-5,0			1	6,2	7,0			2	11,4	-11,4		
		5	23,6	-21,6			2		-5,6			3	10,4	-9,8		
		4		-0,2			3	20,1	-20,4			4		-1,2		
		3	38,1	-36,6			4	14,0	14,0			5	9,6	8,8		
		2	43,3	41,4			-9	0	10,5	-8,8		6	6,1	-6,8		
		1	39,5	41,6			4	31,8	30,8			-2	1	6	7,8	-7,0
4	0	0	36,6	-37,8			3	7,6	6,4			5	11,4	-10,0		
		1	13,4	-12,0			2	10,2	7,2			4	23,2	21,6		
		2	10,6	9,6			1	6,1	-1,6			3	14,3	-13,8		

Continua: TABELLA II.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F _o	F _c		
-2	I	2	12,6	12,4	-7	I	4	20,8	18,4	0	2	5		-0,6		
		I	47,1	54,8			3	6,8	-6,0			6	3,5	-2,6		
	2	I	34,0	38,8			2	11,4	-10,6	-1	2	6	9,9	-9,6		
		I	26,6	-28,0			I		1,8			5	20,8	-22,8		
		2	3,8	3,2		7	I	0	15,5	16,6		4		2,0		
		3	3,9	-3,8			I	7,3	5,4		3	27,7	29,2			
		4	12,1	-12,2			2	4,8	-4,6		2	8,1	-10,2			
		5	3,3	-3,0			3		-0,2		I	17,0	18,4			
		6	6,9	6,0			4	3,3	3,6	I	2	0	4,9	1,2		
-3	I	6	12,7	13,2	-8	I	6	7,3	7,2		I	1	40,8	-39,0		
		5		-0,6			5		-1,8			2	55,6	-59,4		
		4	18,8	-17,6			4	19,0	-18,2			3	24,2	24,4		
		3	16,2	17,0			3		0,4			4		-3,0		
		2	28,5	28,2			2	21,1	20,6			5	4,8	5,4		
		I		1,4			I	25,1	-25,4			6	17,3	18,0		
	3	I	0	19,8	-21,6	8	I	0	0,4	-2	2	6	4,6	4,0		
		I	8,5	7,8			I	4,9	-3,6			5	18,9	19,4		
		2	7,1	7,6			2	8,4	8,8			4	20,7	-21,0		
		3	21,8	-22,2			3	11,3	-12,2			3	8,6	10,0		
		4	9,3	8,8			4	3,7	3,2			2	17,0	16,0		
		5	5,1	5,8			I	5	3,9	3,8		I	17,9	-15,6		
-4	I	6	8,3	-9,4	-9	I	5	3,9	3,8		2	2	0	59,1	-64,6	
		5	19,2	18,8			4	10,2	9,0			I		-1,4		
		4	8,0	9,0			3	22,2	-21,4			2	7,6	6,0		
		3	9,7	-8,6			2	5,0	-4,4			2	8,9	11,4		
		2	14,3	-15,2			I	19,1	19,4			3	8,9	11,4		
		I	21,6	23,0		9	I	0	0,2			4	29,6	31,0		
		I	0	19,8	-20,6		I	6,1	5,8			5	6,7	5,8		
		I	4,6	-4,2			2		-0,6			6	13,8	-15,2		
		2	4,5	4,0			3		2,2	-3	2	6	10,0	-8,6		
		3	23,8	24,4		-10	I	5	13,9	-12,6		5	11,2	10,8		
		4	12,8	-11,6			4	6,0	-5,6			4	11,6	12,6		
		5	4,1	-4,2			3	16,3	15,0			3	26,5	-27,0		
		5	6,2	7,4			2		-1,4			2	59,9	-63,8		
-5	I	6	6,2	7,4			I	10,3	-10,2			I	12,0	12,4		
		5	7,6	-7,4		10	I	0	7,4	-8,4		3	2	0	41,4	41,6
		4	6,1	-4,8			I	6,1	-5,6			I	23,2	22,0		
		3	19,0	17,4			2		2,2			2	30,1	31,0		
		2	4,8	-3,8			3	7,1	-7,0			3	8,0	7,6		
		I	6,5	-6,2		-11	I	4	3,4	-3,8		4	22,4	-23,4		
		I	5,2	-6,2			3	8,5	-9,0			5	4,2	3,6		
		I	15,4	16,4			2		2,4			5	5,7	5,2		
		2	7,7	-7,6			I	11,1	10,6			5		-5,0		
		3		1,8		11	I	0	3,2	3,0		4	37,1	-39,0		
		4	12,6	12,8			I	5,9	-5,4			3	27,8	27,6		
		5		1,6			2	2,6	-2,8			2	10,7	9,2		
-6	I	6		-2,0	-12	I	4	13,2	12,4			I	9,4	7,0		
		5	18,2	18,6			3	9,0	9,8			4	2	0	47,7	50,4
		4	7,7	-5,6			2	11,2	-12,6			I	21,0	19,2		
		3		-1,6			I	6,9	7,4			2	20,2	-20,4		
		2	8,0	-8,6		12	I	0	-1,8			3	13,5	-12,8		
		I	13,2	-13,6			I		1,0			4		3,6		
		I		-1,8		-13	I	3	4,6	4,4		5	3,1	-3,6		
		I		1,0			2	13,1	12,8			5	2	6	15,9	-15,2
		2	2,0	2,0			I	10,3	-10,6			5		1,2		
		3	11,3	12,4		13	I	0	1,7	1,6		4	25,0	21,8		
		4	4,7	-5,4			0	2	53,8	55,4		3	9,0	7,8		
		5	3,4	3,8			2	5,2	2,8			2	26,1	26,2		
-7	I	6	7,6	-6,2			3	32,7	-34,0			I	38,8	37,0		
		5	17,2	-16,2			4	13,7	-15,2			5	2	0	51,8	-56,6

Continua: TABELLA II.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c		
5	2	1	8,1	-8,4	11	2	0	17,6	19,4	4	3	2	4,8	-4,4		
		2	18,0	16,2			1	7,0	8,0			3	12,5	-11,0		
		3	6,1	-5,2			2	14,7	-15,0			4	12,8	13,2		
		4		-1,6	-12	2	3	5,9	4,2			5		-0,2		
		5	14,1	14,8			2	13,7	15,0	-5	3	6		-2,2		
-6	2	6	6,7	6,6			1	5,5	5,8			5	6,0	5,4		
		5		3,6	12	2	0	16,4	-15,4			4	7,1	-7,0		
		4	21,0	20,0	-13	2	2	4,2	-4,4			3	18,2	-17,4		
		3	18,0	17,4			1		-1,0			2	21,8	20,6		
		2	23,2	-23,6	0	3	1	20,0	17,8			1	15,8	14,2		
		1	31,0	-30,2			2	11,9	10,8	5	3	0	17,7	18,4		
6	2	0	16,5	13,0			3	6,8	-5,6			1	5,9	-5,0		
		1	5,8	5,6			4	11,6	-10,2			2		-1,0		
		2	18,6	-16,6			5	12,7	15,4			3	4,5	-5,8		
		3	35,3	35,6			6	4,6	5,0	-6	3	4	7,8	-7,2		
		4		0,8	-1	3	6	8,1	-9,2			5		-1,2		
-7	2	6	6,7	7,4			5		0,4			6	10,8	-11,8		
		5	3,9	4,8			4	14,8	14,8			4	13,9	12,6		
		4	20,2	-20,4			3	11,2	-10,8			3		-3,8		
		3	19,3	-17,0			2	18,3	-17,6			2	7,3	-5,2		
		2	21,1	20,4			1		-0,6			1	18,1	18,0		
		1	6,9	5,6	1	3	0	35,1	-29,2	6	3	0	11,6	-11,2		
7	2	0	23,2	-21,0			1		5,8			1	7,0	5,6		
		1	31,4	31,0			2	17,6	18,8			2	7,8	9,0		
		2	9,9	9,0			3	20,8	22,2			3	10,4	-11,2		
		3	15,3	-15,8			4		-0,8			4		-1,2		
-8	2	4	9,6	-8,8	-2	3	6	12,3	-13,8			5	9,5	10,2		
		5	7,1	-7,8			5	8,1	9,2	-7	3	5	16,1	-15,0		
		4	4,3	5,4			5	3,6	3,2			3	15,8	15,2		
		3	5,5	-6,0			4	25,5	-27,6			2	10,1	9,2		
		2	10,8	-9,6			3	19,6	20,6			1	18,6	-16,8		
		1	34,6	35,0			2	15,0	13,6	7	3	0	6,3	-7,8		
8	2	0	16,8	17,2			1	40,2	-41,4			1	16,2	-15,4		
		1	24,0	-25,0			2	3	5,4	1,0		2		-1,2		
		2	25,9	-25,8			1	21,3	22,0			3	3,8	3,6		
		3	6,7	5,8			2	15,0	-17,0			4		-0,6		
		4	9,6	-9,0			3		-0,8	-8	3	5	4,5	4,2		
-9	2	5	9,2	7,0			4	15,5	17,2			4	9,3	9,8		
		4	10,5	-9,9			5	4,0	4,4			3	9,2	-9,0		
		3	24,7	24,4	-3	3	6	10,3	-11,8			2	11,3	-11,8		
		2		2,4			5	9,1	8,8			1	26,1	31,4		
		1	23,7	-24,6			4	18,2	18,6			8	3,0	3,4		
9	2	0	18,3	-16,6			3	25,9	-27,4			1	10,1	9,8		
		1	6,5	5,2			2	28,8	-28,6			2	9,3	-10,6		
		2	10,8	-9,8			1	21,2	18,0			3	6,4	6,0		
		3	3,5	-3,6	3	3	0	4,7	4,4	-9	3	5	2,6	-2,8		
-10	2	5	3,8	4,6			1	11,7	10,2			4	3,3	-3,0		
		4	7,5	9,0			2	4,9	3,6			3	18,5	19,4		
		3	11,7	-12,4			3	11,0	10,2			2	4,0	-3,0		
		2	27,3	-26,6			4	13,6	-15,4			1	15,8	-16,8		
		1	11,1	10,8			5	3,7	-3,8			9	3	0	9,0	-9,6
10	2	0	17,1	-16,6	-4	3	6	5,7	5,6			1	6,3	-6,4		
		1		2,8			5	20,0	-21,4			2	6,2	7,6		
		2	18,6	22,0			4		-2,0			3		0,8		
		3		-0,8			3	19,4	17,4	-10	3	4	3,7	2,8		
-11	2	4	15,4	-14,4			2		0,4			3	7,9	-7,6		
		3		2,2			1	37,4	-36,4			2	6,7	6,6		
		2	6,9	-6,2			4	3	6,3	6,6		1	3,4	3,2		
		1		-2,0			1	16,8	-17,2	10	3	0	12,9	14,6		

Continua: TABELLA II.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_o	F_c
10	3	1		2,0	-3	4	4	15,7	-14,2	6	4	4	4,5	4,4
		2	6,0	-7,0			3	4,5	-6,8	-7	4	5		-4,4
-11	3	4		1,8			2	5,7	6,4			4		1,0
		3		1,8			1	27,9	-28,2			3	8,5	-9,4
		2	3,5	-3,0	3	4	0	9,3	-4,2			2	30,5	-30,4
		1	3,7	-4,0			1	30,2	29,2			1	5,3	3,2
11	3	0	3,3	-4,0			2		2,2	7	4	0	36,1	39,8
		1	9,6	9,6			3		-4,4			1		-1,4
-12	3	3	6,3	-6,8			4	6,8	6,8			2		0,2
		2	6,8	7,8			5	14,5	-16,4			3	6,4	6,6
		1	9,0	-9,2	-4	4	5	10,9	-12,0			4	4,1	-5,8
12	3	0	1,8	-2,4			4	6,7	7,6	-8	4	5	5,6	-4,6
		1		-5,2			3	29,7	-30,2			4	11,6	-13,8
	0	4	2	17,3	-13,6		2	9,9	11,6			3	9,0	8,0
		3		-0,2			1	37,9	36,0			2	26,5	28,4
		4	10,9	-10,2	4	4	0	12,1	-6,6			1		-2,6
		5	5,0	-6,8			1	10,7	-10,8	8	4	0	6,2	-4,4
-1	4	5	4,9	4,0			2	3,0	-1,6			1	9,7	9,6
		4	6,3	-5,0			3	12,9	-14,4			2		1,2
		3		2,0			4	14,0	-16,4			3	14,8	-16,8
		2	46,2	50,0			5	5,1	5,2	-9	4	4	20,3	22,8
		1	19,5	13,2	-5	4	5	3,4	-5,6			3		-1,0
1	4	0	25,3	-16,2			4	7,8	-7,2			2		2,8
		1		-5,4			3	24,4	22,2			1	7,9	7,4
		2	3,7	5,6			2	5,4	6,4	9	4	0	7,6	-6,8
		3	30,7	-32,8			1	22,9	-21,4			1	16,4	-18,4
		4	9,2	10,8			5	4	16,8	17,0		2	8,0	7,6
		5	12,2	12,0			1	25,5	-27,0	-10	4	4	4,5	-5,8
-2	4	5		-3,0			2	31,8	-32,4			3		1,4
		4	35,0	40,2			3	10,3	10,6			2	3,5	5,2
		3	13,6	10,8			4	13,8	16,2			1	18,8	-22,2
		2	24,4	-20,4	-6	4	5	13,4	12,4			10	4	10,2
		1	19,9	-19,4			4		2,4			1	9,6	9,4
2	4	0	7,5	-1,8			3	10,5	-11,6			2	5,5	-6,2
		1	22,1	-23,8			2	5,2	-4,6	-11	4	3	10,6	-12,6
		2	10,5	10,8			1	11,4	-11,4			2	4,1	3,4
		3	24,6	23,0			6	4	32,0	-30,2		1	13,6	14,4
		4	8,6	-7,2			1	7,1	5,0			11	4	0
		5	3,0	-3,2			2	31,1	34,6			1		-1,4
-3	4	5		3,0			3	11,2	-12,2			1		1,2

DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

La struttura è illustrata nella fig. 2.

L'atomo di sodio in posizione generale coordina sei atomi di ossigeno disposti secondo un ottaedro distorto (distanza media $Na_1 - O = 2,43 \text{ \AA}$). L'altro atomo di sodio situato sul piano di simmetria coordina cinque ossigeni sullo stesso piano ed altri due, cioè l' O_1 ed il suo pianosimmetrico (legati anche alternativamente dall'atomo di solfo), in direzione pressoché ortogonale al piano stesso. Il poliedro di coordinazione che ne risulta somiglia in qualche modo ad un ottaedro avente uno spigolo centrato dal settimo atomo di ossigeno (distanza media $Na_2 - O = 2,47 \text{ \AA}$). Il tetraedro SO_4 ed il triangolo

NO_3 sono molto regolari, come si può vedere dalle distanze e dagli angoli di legame riportati nelle Tabelle III e IV.

Gli ottaedri di coordinazione del sodio Na_1 sono legati strettamente l'uno all'altro in direzione y . Infatti in una cella, la cui costante b misura $6,911 \text{ \AA}$, trovano posto due Na_1 pianosimmetrici che distano fra loro $3,38$ e $3,53 \text{ \AA}$ alternativamente. Dalla parte della distanza più corta i due ottaedri hanno in comune una faccia, dall'altra parte uno spigolo. L'unico atomo dell'ottaedro non in comune è l'ossigeno O_1 che, con il suo pianosimmetrico, come già detto, costituisce uno spigolo del tetraedro SO_4 .

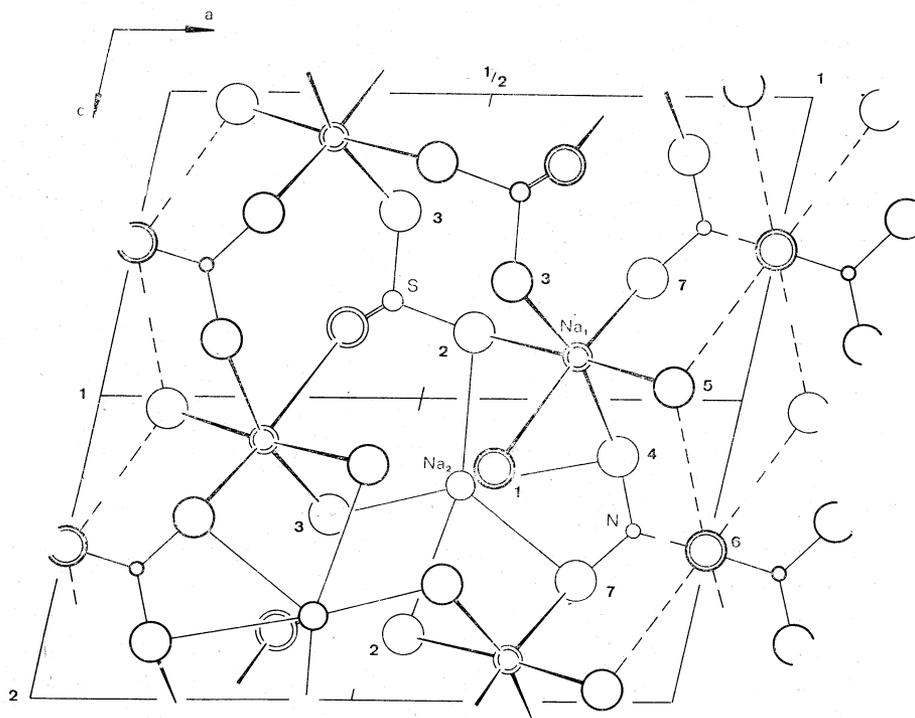


Fig. 2. - Proiezione della struttura secondo l'asse $[010]$.

Sono disegnate due celle adiacenti: nella prima sono rappresentati i gruppi SO_4 , nella seconda i poliedri del sodio Na_2 (gli atomi S ed Na_2 sono infatti quasi sovrapposti in questa proiezione). I cerchi grandi rappresentano atomi di ossigeno. I cerchi doppi indicano due atomi sovrapposti. Le linee tratteggiate stanno ad indicare i legami a idrogeno.

Questi collagamenti, che si sviluppano in direzione normale al piano della fig. 2, non sono stati rappresentati nel disegno; sono stati resi evidenti invece i collegamenti che si manifestano nel piano di simmetria e nelle direzioni non troppo inclinate rispetto ad esso.

Tre atomi di ossigeno appartenenti all'ottaedro del sodio Na_1 sono vertici anche di altrettanti gruppi SO_4 ; altri due ossigeni appartengono a due gruppi NO_3 ; il sesto ossigeno è l'ossigeno della molecola di H_2O . L'altro atomo di sodio, Na_2 , assicura ulteriori collegamenti fra i tetraedri, i triangoli e gli ottaedri: esso si lega a tutti gli atomi di ossigeno tranne che all' O_5 ed all' O_6 .

TABELLA III.
Distanze di legame.

ATOMI	Distanza	σ	ATOMI	Distanza	σ
Na ₁ -O ₁	2,369 Å	0,004 Å	Na ₂ -O ₂	2,507 Å	0,005 Å
O ₂	2,425	0,005	O ₁	2,304	0,007
O ₃	2,338	0,005	O ₄	2,610	0,007
O ₇	2,550	0,005	O ₇	2,541	0,007
O ₅	2,372	0,006	O ₂ '	2,725	0,005
O ₄	2,519	0,005	O ₃	2,300	0,006
S-O ₁	1,464	0,006	N-O ₄	1,235	0,008
O ₃	1,479	0,005	O ₆	1,224	0,011
O ₂	1,484	0,006	O ₇	1,246	0,008

TABELLA IV.
Angoli di legame.

ATOMI	Angolo	σ	ATOMI	Angolo	σ
O ₁ -Na ₁ -O ₂	84,3°	0,2°	O ₂ -Na ₂ -O ₁	83,8°	0,1°
O ₃	91,8	0,2	O ₄	75,2	0,2
O ₇	147,6	0,3	O ₇	124,6	0,2
O ₅	95,4	0,2	O ₂ '	166,1	0,4
O ₄	78,3	0,2	O ₃	110,0	0,2
O ₂ -Na ₁ -O ₃	98,5	0,2	O ₁ -Na ₂ -O ₁ '	154,4	0,4
O ₇	74,1	0,2	O ₄	77,6	0,1
O ₅	178,5	0,2	O ₇	84,4	0,1
O ₄	78,3	0,2	O ₂ '	98,7	0,1
O ₃ -Na ₁ -O ₇	114,7	0,2	O ₃	102,6	0,1
O ₅	83,0	0,2	O ₄ -Na ₂ -O ₇	49,4	0,2
O ₄	169,8	0,2	O ₂ '	118,7	0,2
O ₇ -Na ₁ -O ₅	105,6	0,2	O ₃	174,8	0,2
O ₄	73,9	0,2	O ₇ -Na ₂ -O ₂ '	69,3	0,2
O ₅ -Na ₁ -O ₄	100,2	0,2	O ₃	125,4	0,2
O ₁ -S-O ₁ '	111,2	0,6	O ₂ '-Na ₂ -O ₃	56,1	0,2
O ₃	109,4	0,2	O ₄ -N-O ₆	119,8	0,7
O ₂	109,6	0,2	O ₇	120,5	0,7
O ₃ -S-O ₂	107,7	0,3	O ₆ -N-O ₇	119,7	0,7

Dei sette atomi di ossigeno dell'unità asimmetrica uno soltanto non fa parte dei gruppi SO_4 ed NO_3 ; è l'ossigeno, indicato con O_5 , della molecola d'acqua. Quest'atomo è distante 2,82 e 2,87 Å da due ossigeni O_6 di due celle adiacenti in direzione z , e ciò fa pensare che vi siano nella struttura due atomi di idrogeno, anch'essi situati sul piano di simmetria ed in posizione tale da formare due ponti con gli ossigeni O_6 . In questo modo ciascun atomo O_6 , vertice del gruppo NO_3 , viene ad essere interessato da due legami a idrogeno che, unitamente al legame N—O , gli conferiscono la consueta configurazione triangolare e gli permettono di raggiungere l'equilibrio elettrostatico. È stata eseguita una Fourier delle differenze limitatamente alle due zone in cui si presumeva potessero trovarsi i due atomi di idrogeno. È risultato trattarsi di zone in cui la funzione è positiva ma che appaiono troppo estese per poter localizzare con precisione gli idrogeni. A questi atomi sono state assegnate le seguenti coordinate (in modo da rispettare le distanze O—H e l'angolo H—O—H):

$$\text{H}_1 \dots \dots \dots x = 0,945 \quad y = 0,750 \quad z = 0,830$$

$$\text{H}_2 \dots \dots \dots x = 0,940 \quad y = 0,750 \quad z = 0,140$$

ed un parametro termico unico di 5 \AA^2 .

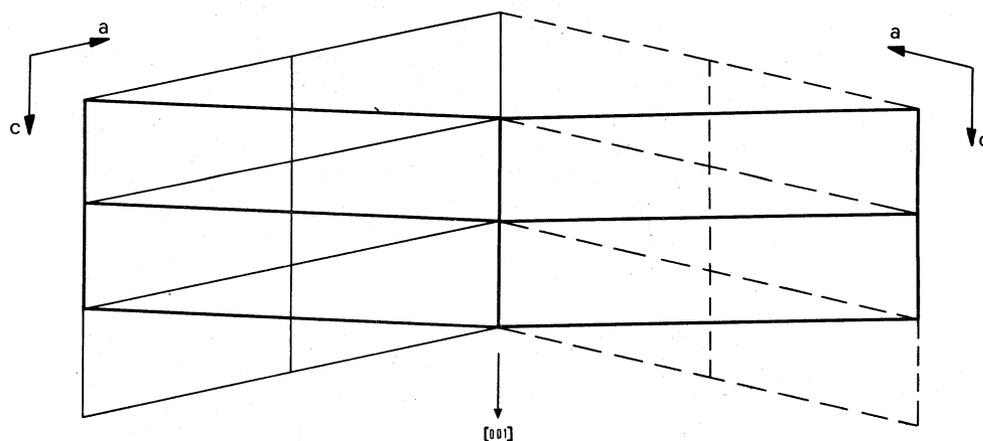


Fig. 3. — Proiezione, secondo $[010]$, di alcune celle dei due individui monoclini. Con tratto più spesso sono delimitate alcune celle doppie pseudorombiche.

L'asse di geminazione $[001]$ è a o e $1/2$ di b .

In conclusione la struttura si può rappresentare come costituita da strati compatti di atomi. La stratificazione, normale a $[010]$, è dovuta all'addensamento della maggior parte degli atomi sui piani di simmetria, fra i quali, in posizione praticamente intermedia, sono situati gli atomi Na_1 .

L'attendibilità di questo modello strutturale viene confermata dalle proprietà fisiche della darapskite, riportate dal Dana [5]. Il segno ottico è infatti

negativo, come accade di regola nelle strutture a strati. Gli assi Y e Z dell'indicatrice giacciono nel piano ac ed i valori degli indici di rifrazione in queste due direzioni sono praticamente uguali tra loro; un valore sensibilmente più basso si ha invece per il terzo indice nella direzione X dell'indicatrice (coincidente con la direzione b cristallografica), corrispondente al minore addensamento di atomi.

Le due sfaldature osservate, secondo $\{010\}$ e $\{100\}$, portano una ulteriore conferma al modello strutturale proposto. Infatti, la sfaldatura $\{010\}$ corrisponde alla superficie di separazione degli strati a massimo addensamento di atomi. L'altra sfaldatura, secondo $\{100\}$, interrompe gli strati stessi in cor-

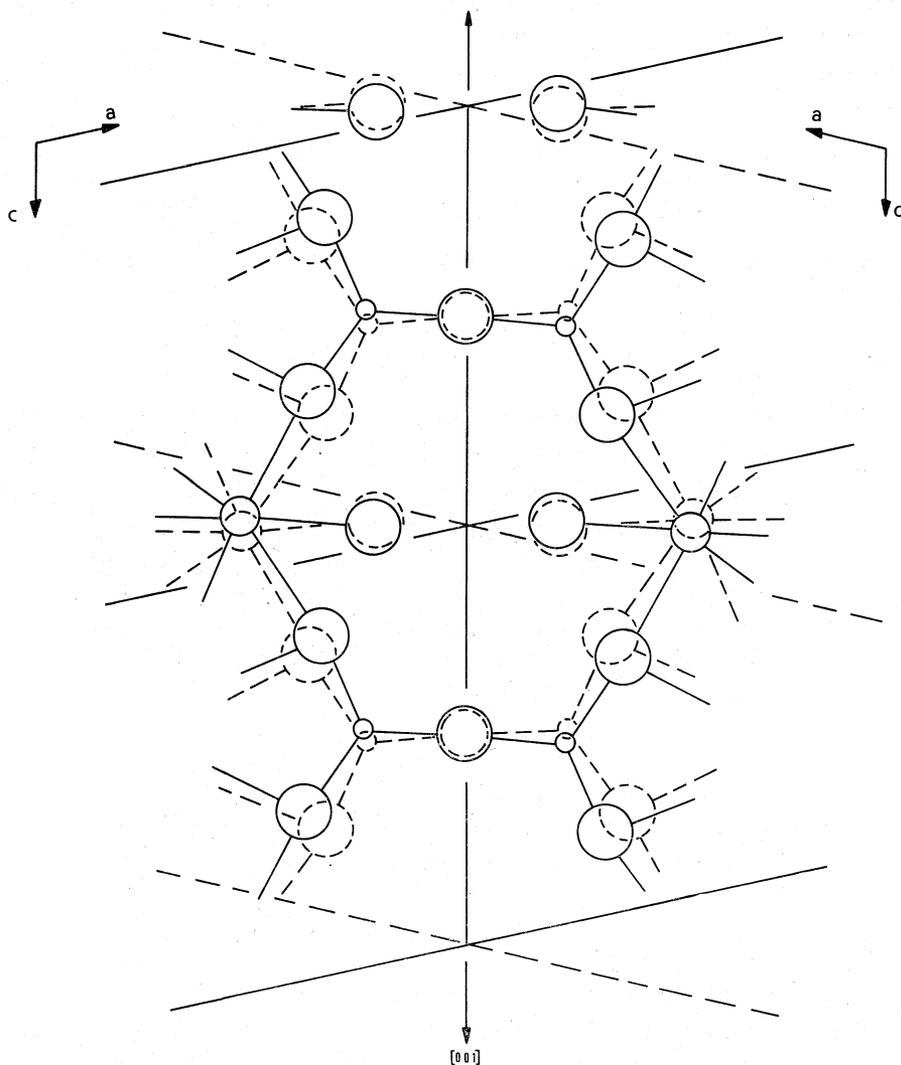


Fig. 4. - Sovrapposizione, secondo l'asse $[010]$, di alcuni atomi di un individuo (tratto continuo) con gli stessi atomi dell'altro individuo (tratteggiato) del geminato.

rispondenza del loro punto più debole, costituito dai ponti ad idrogeno; questi ponti rappresentano gli unici legami che uniscono due celle elementari adiacenti in direzione x , attraverso gli ossigeni O_5 ed O_6 (vedi fig. 2).

Nella fig. 3 è schematizzato il modello del geminato. In essa sono riportate alcune celle elementari dei due individui del geminato proiettate lungo l'asse $[010]$. I due individui sono simmetrici rispetto all'asse $[001]$ che è pertanto l'asse di geminazione (il geminato è ugualmente interpretabile se si considera anziché l'asse $[001]$, lo slittopiano (100) con slittamento secondo b come piano di geminazione). L'asse a della cella doppia pseudorombica è l'asse $[201]$ monoclinico mentre l'asse c coincide con il corrispondente asse dei due individui monoclinici. L'angolo fra le direzioni a e c della supercella non è rigorosamente retto, ma corrisponde ad un valore che differisce da 90° di $1^\circ 26'$. Questo piccolo angolo rappresenta il valore dell'obliquità del geminato.

Una possibile spiegazione della geminazione potrebbe risiedere nel fatto che alcuni atomi di un individuo risulterebbero quasi coincidenti con gli stessi atomi dell'altro individuo, se questo proseguisse oltre il piano di geminazione e di contatto (100) . Nella fig. 4 sono rappresentati questi atomi con i legami che li interessano (si tratta del gruppo NO_3 e di parte dell'ottaedro del sodio Na_1). Il geminato potrebbe essere visualizzato pensando che la quasi coincidenza di questo gruppo di atomi costituisca l'elemento critico di passaggio da un individuo all'altro nel corso dell'accrescimento del cristallo. Anche per le posizioni degli altri atomi della cella si può riscontrare fra i due individui una certa corrispondenza, sebbene più ridotta di quella riguardante le posizioni degli atomi rappresentati nel disegno. Per i gruppi SO_4 , ad esempio, si osserva una coincidenza quasi perfetta per quanto riguarda gli atomi di solfo, ma una diversa orientazione per i tetraedri di un individuo rispetto a quelli dell'altro.

Secondo la notazione di Friedel [6] il geminato della darapskite è un geminato per pseudomeriedria reticolare, con asse di geminazione $[001]$, indice 2 ed obliquità $1^\circ 26'$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. W. FOOTE, *The system sodium nitrate - sodium - sodium sulphate - water, and the minerals darapskite and nitroglauberite*, « Am. Journ. of Science », 9, 441 (1925).
- [2] A. OSANN, *XXXVIII Krystallographische Untersuchung einiger neuer chilenischer Mineralien - Darapskit*, « Zeit. für Krist. », XXIII, 584 (1894).
- [3] D. T. CROMER e J. T. WABER, *Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions*, « Acta Cryst. », 18, 104 (1965).
- [4] V. ALBANO, P. L. BELLON, F. POMPA e V. SCATTURIN, *Programmi cristallografici per l'elaboratore IBM 1620. Nota IV: Affinamento di una struttura cristallina col metodo dei minimi quadrati*, « La Ricerca Scientifica », 3, A, 1067 (1963).
- [5] *Dana's system of Mineralogy*, vol. II, 309, John Wiley, New York (1951).
- [6] G. FRIEDEL, *Leçons de cristallographie*, Parigi (1926).