

ortorombica per geminazione $\{101\}$. L'analisi strutturale è stata condotta su un'esile lamella e si sono ottenuti i seguenti dati: $a = 17,63(1)$, $b = 6,734(3)$, $c = 23,47(2)$ Å, $\beta = 90,58(12)$ Å, gruppo spaziale $P2_1/n$, $Z = 5$. Risultò subito evidente che era impossibile sistemare 5 molecole di guérinite nel gruppo spaziale risultante, a meno di ipotizzare fenomeni di disordine. Nonostante la qualità delle intensità (raccolte mediante diffrattometro) fosse insoddisfacente a causa della forma e dello scarso potere diffrangente del cristallo, fu possibile individuare le posizioni di alcuni atomi pesanti (metodi diretti, MULTAN) e susseguentemente (sintesi di Fourier) ottenere un soddisfacente schema della struttura. Rispetto alla formula proposta in letteratura risultano mancanti, nella cella elementare, 5 molecole di H_2O e 1 atomo di Ca su un totale di 45 e 25 rispettivamente. Una prima ipotesi fu che gli atomi mancanti potessero essere statisticamente distribuiti in ampie cavità riscontrate nella struttura. Questa è composta di strati formati dai poliedri di coordinazione di Ca (N.C. 7 e 8) e di As ed intervallati da spazi in cui si trovano la maggior parte delle molecole di H_2O . Tuttavia, poichè la Fourier differenza non mostra chiara traccia degli atomi mancanti, un'ipotesi coerente con i risultati cristallografici è che la cella elementare della guérinite contenga 4 unità di formula $Ca_6H_3(AsO_4)_5 \cdot 10H_2O$ invece di 5 unità di formula $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 9H_2O$.

La differenza più facilmente verificabile tra il contenuto delle due formule sarebbe costituita dalla percentuale di As che vale 33,50 e 32,57 per la prima e la seconda formula rispettivamente.

(Il lavoro verrà pubblicato su «Atti Accad. Scienze», Torino).

CORAZZA E., MENCHETTI S. e SABELLI C.: *La struttura cristallina della biringuccite.*

Sono stati preparati artificialmente cristalli del borato di sodio $Na_2[B_5O_8(OH)]H_2O$, i quali sono risultati identici al minerale biringuccite.

Le costanti cristallografiche sono:

$$a = 11.23 \quad b = 6.58 \quad c = 20.74 \text{ \AA} \quad \beta = 94.4^\circ \quad Z = 8 \quad d_{oss} = 2.32 \text{ g.cm}^{-3}$$

gruppo spaziale $P2_1/c$.

La struttura è stata risolta con metodi statistici utilizzando due serie di riprese Weissenberg. La formula cristallografica che risulta dalla determinazione strutturale differisce dalla formula originariamente assegnata al minerale per l'equivalente di mezza molecola d'acqua.

La struttura è formata da polioni $[B_5O_8(OH)]_n^{-2n}$ che ne costituiscono il motivo strutturale. In realtà nell'unità asimmetrica sono presenti due

gruppi pentaborici indipendenti, la cui disposizione nella struttura è però quasi simmetrica a causa della presenza di elementi di pseudosimmetria. L'unità che si ripete nella struttura è quindi costituita dal polione $[B_{10}O_{16}(OH)_2]_n^{-4n}$. Questi gruppi danno luogo all'esistenza di strati, che si sviluppano nel piano $a b$.

I collegamenti fra gli strati sono assicurati dai poliedri dei quattro atomi di sodio indipendenti e dai ponti ad idrogeno delle due molecole di acqua e dei due ossidrilici presenti nell'unità asimmetrica.

(Il lavoro originale verrà pubblicato su «The American Mineralogist»).

BERNARDINI G. P., CORSINI F. e TANELLI G.: *Relazioni di fase nel sistema Cu-S-Se a 600°C.*

Nel corso di uno studio completo del sistema Cu-S-Se, le relazioni fra le fasi esistenti a 600°C sono state studiate mediante esperienze di sintesi, a partire dai costituenti elementari, effettuate in fiale di silice vetrosa saldate sottovuoto. Per l'isoterma scelta sono state preparate 21 cariche a variabile contenuto in Cu, sulle linee composizionali a 25, 50 e 75% at. di S. Le cariche sono state quenciate dalla temperatura di sintesi e le fasi presenti identificate mediante analisi a raggi X e osservazioni ottiche in luce riflessa. Tutte le fasi presenti sono in equilibrio con la fase vapore.

Il diagramma delle relazioni fra le fasi esistenti a questa temperatura può essere diviso in tre parti in funzione del contenuto in Cu: superiore al 67% at., compreso fra il 67% e il 63% e inferiore al 63%.

Nella zona compresa fra il 67% e il 63% si hanno due soluzioni solide ternarie: digenite e berzelianite di alta temperatura che, dalla parte povera in Cu, formano una soluzione solida completa. Per composizioni superiori al 67% sono stati individuati tre campi: due campi a due fasi — digenite più Cu e berzelianite più Cu — e uno a tre fasi — digenite più berzelianite più Cu. Nella porzione del diagramma inferiore al 63% at. di Cu sono presenti due liquidi a composizione ternaria — uno ricco in S-Se e uno avente una composizione prossima a quella del CuSe — e tre campi a due fasi: soluzione solida digenite-berzelianite più liquido ricco in S-Se; soluzione solida berzelianite-digenite più liquido ricco in CuSe; liquido ricco in S-Se più liquido ricco in CuSe. La presenza di questi tre campi comporta quella di uno a tre fasi: termine della soluzione solida digenite-berzelianite più liquido ricco in S-Se più liquido ricco in CuSe.

Non è stata individuata alcuna fase ternaria.

(Il lavoro originale verrà pubblicato su «Mineralium Deposita»).