

L. FANFANI e P. F. ZANAZZI

Dati strutturali sulla tarbuttite

RIASSUNTO. — La struttura cristallina della tarbuttite è stata determinata con i dati raccolti all'apparecchio di Weissenberg e alla camera di Buerger.

Il minerale è triclino e i parametri della cella elementare secondo un nuovo orientamento sono:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,499 \text{ \AA} & \alpha = 102^\circ 51' \\ b_0 = 5,654 & \beta = 102^\circ 46' \\ c_0 = 6,465 & \gamma = 86^\circ 50' \end{array}$$

Il gruppo spaziale è il centrosimmetrico $\bar{P}1$, come risulta anche dalla assenza di piezoelettricità e dalla applicazione del metodo statistico di Howells e C. alle sezioni basali $h0l$ e okl

La cella contiene due unità $Zn_2(OH)PO_4$. Le posizioni degli atomi della unità asimmetrica sono state determinate mediante le proiezioni basali $h0l$ e okl della funzione di Patterson e parallelamente con l'applicazione di un metodo statistico per la determinazione della fase dei fattori di struttura.

Gli ossigeni intorno agli ioni Zn formano una bipiramide trigonale quasi regolare con distanza media Zn—O di 2,04 Å. La distanza P—O nel tetraedro PO_4 varia da 1,52 a 1,55 Å.

SUMMARY. — The crystal structure of tarbuttite has been solved from intensity data collected with Weissenberg apparatus and Buerger camera.

The mineral is triclinic and the lattice parameters according to a new orientation are:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,499 \text{ \AA} & \alpha = 102^\circ 51' \\ b_0 = 5,654 & \beta = 102^\circ 46' \\ c_0 = 6,465 & \gamma = 86^\circ 50' \end{array}$$

The lacking of piezoelectricity and the application of a statistical test have allowed to assign the mineral to the centrosymmetrical space group $\bar{P}1$.

In the unit cell there are 2 $Zn_2(OH)PO_4$. The atomic positions have been determined from $h0l$ and okl Patterson projections and statistical methods.

The oxygens around Zn ions form a nearly regular trigonal bipyramid with Zn—O average distances of 2.04 Å. P—O bond length in PO_4 tetrahedron varies from 1.52 to 1.55 Å.

Il presente lavoro, svolto presso il Centro di Cristallografia di Firenze-Perugia del C.N.R., espone i risultati di una ricerca sulla struttura della tarbuttite.

Questo minerale, la cui formula è $Zn_2(OH)PO_4$, fu scoperto tra i minerali di zinco e piombo trovati intorno al 1902 presso Broken Hill in Rhodesia. Spencer [1] nel 1907 ne studiò l'habitus cristallino, la composizione chimica e le proprietà ottiche; dai dati morfologici ricavò i rapporti parametrici, assegnando il minerale al sistema triclino.

Richmod [2] nel 1938 riprese in esame la tarbuttite, completò lo studio morfologico e propose un nuovo orientamento della cella, determinando con i raggi X le seguenti costanti reticolari:

$$\begin{aligned} a_o &= 8,097 \text{ \AA} & \alpha &= 89^\circ 34,5' \\ b_o &= 12,91 & \beta &= 91^\circ 35,5' \\ c_o &= 7,69 & \gamma &= 107^\circ 47,0' \\ V_o &= 764,9 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Queste sono le costanti riportate dal Dana e, con piccole variazioni, dalla scheda A.S.T.M. 12-200.

Lo studio strutturale della tarbuttite è stato intrapreso utilizzando alcuni cristalli limpidi e incolori prelevati da un campione dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze (n° 9471/397, Broken Hill - Rhodesia).

Data l'impossibilità di sfericizzare un cristallo a causa della fragilità della sostanza, abbiamo montato sulla testina goniometrica un sottile frammento tabulare. Come asse di rotazione del cristallo è stata scelta la direzione corrispondente alla $[001]$ di Spencer ed alla $[010]$ di Richmond, direzione che è quasi normale al piano di sfaldatura prin-

principale del minerale. Il periodo determinato secondo questo asse risulta la metà della costante b di Richmond [2]: infatti sul fotogramma di cristallo intorno allo stesso asse, con tempi di esposizione anche molto lunghi, non compaiono le stratolinee che condurrebbero al raddoppiamento del periodo.

Sul fotogramma di Weissenberg ottenuto con tale asse di rotazione, si osservano due allineamenti di macchie, corrispondenti a due direzioni del reticolo reciproco facenti un angolo di circa 90° . Utilizzando anche le informazioni ottenute con la camera di Buerger, si è riscontrata la possibilità di scegliere una cella elementare il cui volume è un quarto di quella proposta da Richmond. Tra le due orientazioni sussistono le seguenti relazioni geometriche: i lati a_0 e c_0 della cella di Richmond sono le diagonali del parallelogramma avente per lati le costanti a_0 e b_0 della cella da noi proposta; il lato b_0 di Richmond corrisponde al doppio del nostro c_0 . La matrice di trasformazione, secondo la notazione delle Tabelle Internazionali, risulta la seguente:

$$\text{Richmond} \quad \begin{array}{|ccc|} \hline & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \\ \hline & 1 & 1 & 0 \\ \hline & 0 & 0 & 2 \\ \hline & 1 & 1 & 0 \\ \hline \end{array}$$

I valori delle costanti ricavate dai dati fotografici, hanno permesso l'indicizzazione di un diffrattogramma della polvere del minerale (1). L'applicazione di un metodo dei minimi quadrati ha portato ai seguenti valori:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,499 \text{ \AA} & \alpha = 102^\circ 51' \\ b_0 = 5,654 & \beta = 102^\circ 46' \\ c_0 = 6,465 & \gamma = 86^\circ 50' \\ V_0 = 191,1 \text{ \AA}^3 & Z = 2 \\ D_x = 4,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & D = 4,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (A.S.T.M.)} \end{array}$$

(1) Apparecchio General Electric XRD6. Radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata con Ni. Velocità $0,2^\circ$ al minuto. Standard interno NaF.

Riportiamo i d_{hkl} (in \AA), gli indici e le intensità relative delle righe del diffrattogramma nella Tabella I. Per confronto sono riportati i dati della scheda A.S.T.M.

Per lo studio strutturale della tarbuttite sono state raccolte le intensità degli effetti di diffrazione del tipo hko con l'apparecchio di Weissenberg munito di dispositivo di integrazione (radiazione CuK_α filtrata con Ni) e del tipo hol e okl con l'apparecchio di precessione (radiazione MoK_α filtrata con Zr). Le intensità, lette con un microdensitometro Nonius (2), sono state quindi corrette per il fattore di Lorentz-polarizzazione, usando due programmi preparati per l'elaboratore di dati IBM 1620 [3, 4].

L'esame statistico per la determinazione della centrosimmetria (metodo di Howells ed altri [5]) relativo alle sezioni hol e okl , unito all'assenza di piezoelettricità, ci ha fatto considerare la tarbuttite come appartenente al gruppo spaziale centrosimmetrico del sistema triclino ($P\bar{1}$); i risultati strutturali hanno confermato questo assunto.

L'applicazione ai 104 riflessi della proiezione hol del metodo statistico proposto da De Vries [6], ha permesso l'attribuzione della fase a 23 riflessi tra quelli a fattore unitario di struttura più elevato. La sintesi di Fourier ottenuta utilizzando questi 23 fattori di struttura, pur essendo scarsamente risolta, ha visualizzato sulla proiezione hol le posizioni del fosforo e dei due ioni zinco dell'unità asimmetrica.

Le coordinate x e z così trovate sono state confermate dallo studio della mappa delle funzione di Patterson relativa alla stessa proiezione. Le coordinate y sono state facilmente ricavate dalla mappa della formazione di Patterson per la proiezione okl .

(2) Ringraziamo il prof. Luigi Sacconi, Direttore dell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Firenze, che ci ha consentito l'uso del microdensitometro per la lettura delle intensità.

TABELLA I.

CAMPIONE N° 9471/397			A.S.T.M. N° 12-200		
hkl	d_{hkl} calc.	d_{hkl} oss.	I/I ₀	d_{hkl} oss.	I/I ₀
0 0 1	6,16	6,16	100	6,12	90
—	—	—	—	5,77	5
1 0 0	5,36	5,43	5	5,39	60
1 0 1	4,56	4,59	10	4,60	50
—	—	—	—	3,87	20
0 1 1	3,72	3,69	25	3,70	90
1 0 1	3,67	—	—	—	—
1 1 1	3,26	3,27	30	3,27	80
—	—	—	—	3,18	5
0 0 2	3,08	3,08	15	3,07	10
1 0 2	2,959	2,959	85	2,967	70
1 1 1	2,892	2,881	70	2,886	90
0 2 0	2,756	2,782	60	2,780	100
—	—	—	—	2,710	40
1 2 1	2,551	—	—	—	—
2 1 1	2,508	2,533	15	2,530	60
—	—	—	—	2,475	40
1 2 0	2,456	2,461	10	—	—
2 1 0	2,451	2,418	15	2,417	70
1 2 1	2,351	2,353	15	2,351	60
—	—	—	—	2,300	5
1 2 2	2,269	2,273	10	2,273	5
—	—	—	—	2,220	20
1 2 1	2,204	2,197	10	—	—
2 1 1	2,171	2,161	5	—	—
1 1 3	2,097	2,099	5	2,094	40
1 0 3	2,071	2,066	30	2,070	5
2 1 1	2,056	—	—	—	—
0 0 3	2,052	2,055	80	2,051	50
1 2 2	2,010	2,009	10	2,016	40
—	—	—	—	1,945	40
2 2 0	1,918	1,914	15	—	—
1 2 3	1,864	1,864	15	—	—

Con il metodo delle Fourier successive sulle tre proiezioni basali abbiamo determinato i parametri di tutti gli altri atomi nella cella elementare.

La struttura del minerale così determinata risulta molto compatta. I tetraedri PO_4 sono poco distorti, con distanze P—O da 1,52 a 1,55 Å. La coordinazione dello zinco, secondo una bipiramide triangolare, è simile a quella trovata nella adamina [7]. La distanza media Zn—O è intorno a 2,04 Å.

La Tabella II rappresenta le coordinate atomiche nell'unità asimmetrica, espresse in centesimi dei lati della cella.

TABELLA II.

Coordinate atomiche (in centesimi dei lati della cella).

Atomo	x	y	z
Zn ₁	38,6	24,8	49,2
Zn ₂	2,8	73,8	19,0
P	83,8	24,9	27,3
O ₁	77,3	99,1	14,9
O ₂	93,7	38,6	12,9
O ₃	60,2	38,2	33,3
O ₄	97,3	74,6	50,8
OH	36,6	88,5	29,8

L'indice di discordanza della struttura, riferito a 204 riflessi osservati, è 0,15. È in corso un raffinamento della struttura con dati tridimensionali.

Perugia, *Istituto di Mineralogia dell'Università*

BIBLIOGRAFIA

-
- [1] SPENCER, L. J., «Min. Mag.», **15**, 22 (1908).
[2] RICHMOND W. E., «Am. Min.», **23**, 881 (1938).
[3] CATANI A., ZANAZZI P. F., «La Ric. Scient.», **8** ser. 2^a (1965) 524.
[4] ALBANO V., BELLON P. L., POMPA F., «La Ric. Scient.», **3 A**,
285 (1963).
[5] HOWELLS E. R., PHILLIPS D. C., ROGERS D. «Acta Cryst.», **3**,
210 (1950).
[6] DE VRIES A., «Acta Cryst.», **18**, 473 (1965).
[7] KOKKOROS P., «Z. Kristallogr.», **96**, 417 (1937).
-