

PAOLO GALLITELLI.

Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrite solubile.

Nelle pagine che seguono sono esposti i risultati di una serie di indagini che ebbi occasione di eseguire nel K. W. Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem diretto dal prof. W. Eitel.

All'illustre e gentilissimo scienziato vadano anche pubblicamente i sensi della mia più profonda gratitudine per l'importante argomento propostomi, per la cortese ospitalità accordatami, per i cospicui mezzi di studio messi a mia disposizione nonchè per il costante interessamento portato a questo lavoro. Pure al dott. ing. W. Büsser esprimo sentiti ringraziamenti per i consigli di cui mi fu largo, e per la esecuzione di taluni spettrogrammi che, in un secondo tempo, apparvero utili per avvicinarsi il più possibile alla soluzione del problema.

Come è noto numerose ricerche chimico-fisiche, condotte da autori diversi, hanno stabilito che per il sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ esistono almeno quattro differenti composti: solfato di calcio biidrato naturale o gesso, semidrato $\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, anidrite solubile CaSO_4 , così chiamata per distinguerla da quella minerale, insolubile. Il gesso e l'anidrite naturale sono prodotti stabili, il semidrato e l'anidrite solubile metastabili. Questi due ultimi, pur non presentandosi in natura, hanno, come ha dimostrato J. H. van't Hoff (1) colle sue

(1) J. H. van't HOFF e Collaboratori, «Zeitschr. f. phys. Chem.», vol. 45, pag. 256, 1903; PRECHT H. COHEN E., *Bildungsverhältnisse ozean. Salzlagerst.* Leipzig, 1912.

classiche ricerche, grande importanza per spiegare la genesi del gesso e dell'anidrite nei giacimenti saliferi.

E mentre il gesso e l'anidrite sono stati esaurientemente studiati dal punto di vista sia cristallografico, sia ottico, sia strutturale, non altrettanto può ancora dirsi del semidrato e dell'anidrite solubile che, come si sa, hanno un interesse anche pratico costituendo essi la parte essenziale del cosiddetto gesso cotto da presa. Inoltre le indagini miranti a determinare la struttura del $\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ presentavano particolare interesse essendo stato messo chiaramente in evidenza dal prof. Onorato (1) che nessuna relazione esiste fra le strutture del gesso e del semidrato.

I dati cristallografici ed ottici relativi al semidrato che ho potuto ricavare dalla letteratura sono i seguenti:

Jonston (2), per il primo, ritenne il solfato di calcio semidrato, rombico, ed alla medesima conclusione giunse Groth (3), se pure con qualche titubanza, nell'esame dei piccolissimi cristalli preparati da Rose.

Più tardi Lacroix (4), nel prodotto ottenuto disidratando il gesso, osservò esili aciculi a sezione esagonale mostranti al microscopio estinzione retta e direzione di allungamento corrispondente ad un asse ottico unico positivo, od alla bisettrice di un piccolo angolo assiale.

Pure Gaudefroy (5), nel corso delle sue esperienze sulla disidratazione del gesso, constatò la presenza di minutissimi cristalli aghiformi di semidrato a sezione esagona regolare, per quanto potè giudicare da misure di angoli piani, cristalli che, in seguito (6), egli ritenne uniassici negativi romboedrici.

(1) ONORATO E., *Ueber den Feinbau des Gipses.* «Zeitschr. f. Krist.», vol. 71, pag. 306, 1929; ONORATO E., *Semidrato del solfato di calcio ed anidrite solubile.* «Periodico di Mineralogia», anno III, pag. 135, 1932.

(2) JONSTON C., «Phil. Mag.», 1838.

(3) ROSE G., *Ueber die Bildung des mit dem Steinsalz vorkommenden Anhydrit.* «Pogg. Ann.», vol. 145, pag. 177, 1872.

(4) LACROIX A., *Sur la formation de l'anhydrite par calcination du gypse à haute température.* «Compt. rend.», vol. 126, pag. 553, 1898.

(5) GAUDEFROY C., *Sur la déshydratation du gypse.* «Compt. rend.», vol. 158, pag. 2006, 1904.

(6) GAUDEFROY C., «Bull. Soc. Franc. de Minér.», vol. 42, pag. 284, 1919.

Secondo Grengg (1) il $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ sarebbe rombico, e l'abito prismatico esagonale dovuto alla geminazione di tre individui — riconoscibile dalla distorsione della figura di interferenza biassica e dall'aspetto delle facce della zona verticale — del tutto simile a quella osservata nell'aragonite. Alla stessa conclusione, per quanto riguarda il sistema di cristallizzazione, giunsero pure Link e Jung (2), i quali diedero anche due indici di rifrazione, determinati col metodo di Becke;

$$\beta = 1,5599$$

$$\gamma = 1,5839$$

mentre Parsons (3) più tardi trovò:

$$1,5441 < \beta < 1,5509 \quad \gamma > 1,5509$$

In un successivo lavoro Jung (4) esaminò con i raggi X i prodotti di disidratazione del gesso deducendone che il solfato di calcio semidrato ed il prodotto di disidratazione incompleta del gesso, ottenuto a 200° e contenente ancora 1,5 % di acqua, danno spettrogrammi Debye-Scherrer identici e sovrapponibili.

Recentemente Nacken e Fill (5), dall'esame di cristalli limitati alle estremità da faccette disposte come quelle di un romboedro, ritennero con tutta probabilità il $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ trigonale.

Le recentissime ed importanti ricerche cristallografiche, ottiche e strutturali del prof. Onorato (6) hanno stabilito che il solfato di calcio semidrato è otticamente biassico e che esso

(1) GRENGG R., *Die Entwässerungsprodukte des Gypses*. «Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie», vol. 90, pag. 327, 1915.

(2) LINK G., JUNG H., *Ueber die Entwässerung und Wiederwässerung des Gypses*. «Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie», vol. 137, pag. 107, 1924.

(3) PARSONS A. L., *The deshydration of gypsum*. «Toronto Studies Geol. Ser.», n. 24, pag. 24, 1927.

(4) JUNG H., «Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie», vol. 142, pag. 73, 1925.

(5) NACKEN R., FILL K., *Zur Chemie des Gypses. Ueber das Calciumsulfat und seine Hydrate*. «Tonind. Zeitung», 1931.

(6) ONORATO E., loc. cit.

cristallizza nel sistema monoclinico col seguente rapporto assiale:

$$a : b : c = 1,71 : 1 : 0,933 \quad \beta = 93^\circ 28'$$

e che la cella elementare avente le dimensioni

$$a = 12,07 \text{ \AA} \quad b = 7,05 \text{ \AA} \quad c = 6,4 \text{ \AA} \quad \beta = 92^\circ \text{ circa}$$

contiene sei molecole di $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Inoltre gli spettrogrammi del semidrato, dell'anidrite solubile e del semidrato parzialmente disidratato, ottenuti col metodo delle polveri, risultano completamente sovrapponibili. Ciò, secondo il predetto Autore, dimostra che per totale o parziale uscita dell'acqua il reticolo cristallino non si modifica, che l'anidrite solubile ha una struttura identica a quella del semidrato, e che l'acqua in questo contenuta deve ritenersi di natura zeolitica.

*
*
*

Il solfato di calcio semidrato che mi ha servito per le ricerche è stato preparato seguendo vie diverse. Quello messo a mia disposizione dal dr. Köberick del K. W. Institut für Silikatforschung veniva ottenuto col metodo di van't Hoff, scaldando cioè a lungo alla temperatura di 50° – 60° dei pezzetti di gesso immersi in acido nitrico concentrato. I cristalli che così si ottengono sono aciculari e non superano i $0,3 \times 1$ millimetri.

Per mio conto ho poi preparato il $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ scaldando alla temperatura di 76° – 80° del gesso in una soluzione di cloruro di sodio. Operando con una soluzione di NaCl satura ed in presenza di sale solido, la formazione del semidrato si inizia dopo 24–30 ore, e si compie interamente — se le lamine non sono troppo spesse — in 48–60 ore dando luogo ad un aggregato di minuti individui che raggiungono 1,5 mm. nel senso del massimo allungamento. Qualora manchi il sale solido, solo dopo 5–6 giorni si notano, adagiati sulle lamine di gesso, dei piccoli e limpidi cristalli di semidrato misuranti anche $0,5 \times 3$ mm.

Sostituendo al cloruro sodico il cloruro potassico (1), già dopo poche ore di riscaldamento a 76°-80°, il gesso diviene del tutto opaco dando luogo ad un aggregato di esilissimi aghetti di semidrato a lucentezza sericea, che non si prestano però per misure goniometriche.

Se invece di una soluzione di cloruro alcalino se ne usa una di cloruro di magnesio, si nota subito, scaldando a 20°-30°, una forte e rapida corrosione delle lamine di gesso, ma solo dopo 8-10 giorni si ha deposizione di cristalli di semidrato, i quali presentansi assai perfetti e di 1-3 mm. di lunghezza.

L'analisi chimica dei cristalli ottenuti con i metodi suddetti ha dato i seguenti risultati, che portano alla formula $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

	CaO	SO ₃	H ₂ O
Trovato %	38,30	54,90	6,65
Calcolato	38,60	55,20	6,20

Il peso specifico, determinato con i liquidi pesanti, risultò di 2,75 in perfetto accordo con il valore (2,75) dato da Moye (2) e da Link-Jung (3), ma notevolmente più alto di quello (2,60) dato da Onorato (4) e da Gaudefroy (5).

I - Ricerche cristallografiche ed ottiche.

Dalle misure angolari dei cristalli, taluni veramente buoni, ho ottenuto per il solfato di calcio semidrato le seguenti costanti cristallografiche:

$$a : b : c \\ 1,7438 : 1 : 1,8515 \\ \beta = 90^\circ 36'$$

(1) DOELTER C., «Handbuch der Mineralchemie», vol. IV, parte II, pag. 118, Leipzig, 1929, ed inoltre i lavori citati di J. H. van't HOFF, e PRECHT.

(2) MOYE C., «Chemiker Zeitung», vol. 30, pag. 544, 1906.

(3) LINK G. e JUNG H., loc. cit.

(4) ONORATO E., loc. cit.

(5) GAUDEFROY C., loc. cit.

Figg. 1, 2, 3, 4. - Cristalli di $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

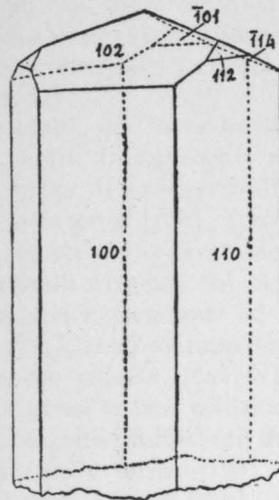


Fig. 1.

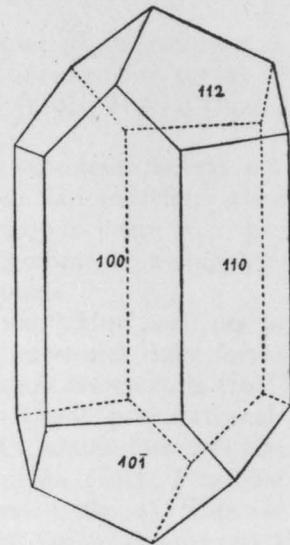


Fig. 2.

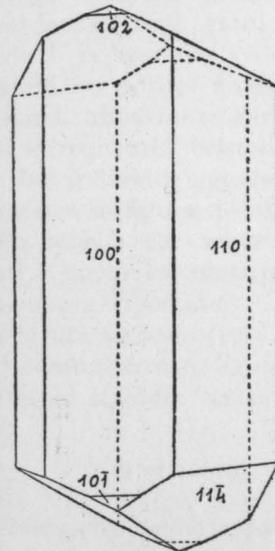


Fig. 3.

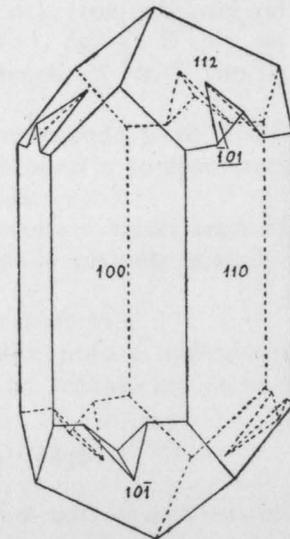


Fig. 4.

Anche qui come nelle determinazioni di Onorato per il valore di a siamo vicini alla esagonalità in cui $a : b = 1,732 : 1$.

Forme osservate 7: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{102\}$, $\{112\}$, $\{\bar{1}14\}$.

I cristalli, del tutto incolori, sono raramente isolati, più spesso riuniti in aggregati subparalleli. Gli individui unici hanno forma di prismetti allungati secondo l'asse z , e per essere le facce di $\{100\}$, $\{110\}$ quasi ugualmente sviluppate, ne risulta un abito prettamente esagonale.

I cristalli ottenuti col metodo di van't Hoff sono per lo più semplici e terminati ad una sola estremità dalle forme $\{102\}$, $\{\bar{1}14\}$, assai sviluppate, alle quali si associano le $\{\bar{1}01\}$, $\{112\}$ molto ridotte, (tav. XII, fig. 1). Quelli preparati scaldando il gesso in una soluzione di NaCl, sono in forma di prismetti esagoni limitati ai due estremi da $\{\bar{1}01\}$, $\{112\}$ ma mancano delle forme $\{102\}$, $\{\bar{1}14\}$ (tav. I, fig. 2). Notevole il fatto che le facce $\{112\}$, $\{1\bar{1}2\}$ sono spesso diversamente sviluppate.

In presenza di $MgCl_2$, si ottengono cristalli simili per abito a quelli già descritti ma un poco appiattiti secondo $\{100\}$ e con le forme $\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}14\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{102\}$, disposte qui in ordine di decrescente sviluppo (tav. I, fig. 3). E solo su tre cristalli ho potuto notare la presenza di $\{001\}$, che risulta quindi abbastanza rara.

Non infrequenti i cristalli geminati secondo $\{100\}$, e dovuti a due individui ugualmente sviluppati e compenetrati come mostra la figura 4 della tav. XII.

Nella tabella che segue sono raccolti i valori angolari misurati e quelli calcolati partendo dalle costanti cristallografiche sopra riportate.

Sfaldatura secondo $\{100\}$, ma poco perfetta.

Per confronto con liquidi ad indice noto e valendomi di laminette sfaldate secondo $\{100\}$ ho trovato per la luce bianca:

$$\beta = 1,5595 \quad \gamma = 1,5836$$

Su laminette tagliate parallelamente a $\{100\}$ si è avuto:

$$\alpha \approx 1,559$$

TABELLA I.

Angoli misurati	N.	Limiti delle misure	Media	Calcolato	Differenza
100 : 001	3	89°15' - 89°38'	89°24'	—	—
100 : 110	12	59°56' - 60°30'	60°10'	—	—
100 : 10 $\bar{1}$	7	43°27' - 43°51'	43°34'	—	—
100 : 102	7	61°30' - 62°	61°38'	61°42'	+ 0°4'
110 : 112	6	42°30' - 43°21'	43°08'	43°0'	- 8'
100 : 112	3	67°52' - 68°38'	68°09'	68°20'	+ 11'
10 $\bar{1}$: 112	2	77°50' - 78°30'	78°15'	78°18'	+ 3'
112 : 1 $\bar{1}$ 2	3	77°55' - 78°30'	78°10'	78°17'	+ 7'
110 : 11 $\bar{4}$	6	61°55' - 62°30'	62°19'	62°9'	- 10'
100 : 11 $\bar{4}$	3	76°20' - 77°15'	76°45'	76°58'	+ 13'

Il piano degli assi ottici è parallelo a {010}. Da {001} emerge la bisettrice acuta; l'angolo degli assi ottici, nell'aria, è risultato come media di tre misure:

$$2E = 21^{\circ} 14'$$

da cui si ricava

$$2V = 13^{\circ} 54'$$

Partendo da α, β, γ si calcola invece:

$$2V = 16^{\circ} 30'$$

in discreto accordo con il valore misurato se si tien conto dell'approssimazione con cui si è determinato α .

I numerosi tentativi per ottenere nette figure di corrosione nella zona verticale dei cristalli sono riusciti vani per l'estrema piccolezza di esse, che non lascia riconoscere sicuramente la simmetria delle figure stesse. Così pure alcuni esperimenti, eseguiti dal dott. Büsser col metodo di Giebe-

Scheibe (1) e sotto la personale direzione del prof. Scheibe, miranti a determinare l'esistenza o meno di un effetto piezoelettrico, non hanno permesso di escludere in modo certo la presenza di un centro di simmetria.

II. - Analisi con i raggi X.

a) SIMMETRIA - RETICOLO ELEMENTARE E DI BRAVAIS.

Per confermare i risultati dell'esame cristallografico è stato eseguito uno spettrogramma di Laue (tav. II fig. 1) facendo incidere le radiazioni provenienti da un antiscatolo di molibdeno parallelamente all'asse [001] di un cristallo di $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. La disposizione degli effetti di interferenza è quella voluta dalla simmetria monoclinica C_{2b} e dimostra la presenza di un asse digiro di simmetria parallelo al lato b della cella: inoltre è evidente anche una marcata pseudo-simmetria trigonale D_{3d} . La simboleggiatura delle dodici principali interferenze presenti nello spettrogramma è stata eseguita per trasporto in proiezione gnomonica.

Le dimensioni della cella elementare sono state determinate col metodo di Polanyi (2), eseguendo cioè tre spettrogrammi del cristallo rotante intorno agli assi [100], [010], [001].

I risultati sono esposti nella seguente tabella.

(1) Per la descrizione del metodo vedi: GIEBE E. SCHEIBE A., «Zeitschr. f. Physik.», vol. 33, pag. 335, e 770, 1925; M. von LAUE, «Zeitschr. f. Physik.», vol. 34, pag. 347, 1926, e «Zeitschr. f. Krist.», vol. 63, pag. 312, 1926.

(2) La terminologia italiana relativa agli spettrogrammi di Polanyi è quella proposta di recente da E. Onorato.

Le formule usate per il calcolo delle costanti reticolari sono le seguenti

$$J_{[uvw]} = \frac{n\lambda}{\text{sen } \mu} \quad \text{tang } \mu = \frac{2e}{2r}$$

dove n = ordine dello strato spettrale; λ = lunghezza d'onda;
 $2e$ = distanza in millimetri fra due strati spettrali simmetrici;
 $2r$ = diametro della camera fotografica cilindrica adoperata.

TABELLA II.

Spettrogrammi del cristallo rotante.
Diametro della camera 57,3 mm.

Asse di rotazione	λ	n	ze in mm.	log. tang. μ	log. sen. μ	J	media
[100] . .	Fe _k	1	9,4	9,22088	9,21497	11,94	11,94 Å
	»	2	19,65	9,53521	9,51111	11,92	
	»	3	31,95	9,74564	9,68701	11,92	
	»	4	48,4	9,92669	9,80976	11,98	
[010] . .	Fe _k	1	16,19	9,46973	9,45163	6,834	6,83 Å
	»	2	39,4	9,83734	9,75328	6,825	
	Cu _k	1	13,2	9,36242	9,35117	6,853	
	»	2	28,9	9,70274	9,65351	6,832	
	»	3	52,6	9,96283	9,83009	6,824	
[001] . .	Cu _k	1	7,0	9,08679	9,08365	12,69	12,70 Å
	»	2	14,4	9,40305	9,38960	12,62	
	»	3	22,4	9,59205	9,56117	12,67	
	»	4	31,9	9,74569	9,68701	12,65	
	Fe _k	1	8,83	9,18812	9,18313	12,68	
	»	2	18,2	9,50292	9,48199	12,74	
	»	3	29,96	9,78958	9,65894	12,72	
	»	4	43,9	9,88433	9,78401	12,72	

Il rapporto assiale che si calcola dai valori trovati sperimentalmente per $J_{[100]}$, $J_{[010]}$, $J_{[001]}$ risulta $a_0 : b_0 : c_0 = 1,7492 : 1 : 1,8597$ in buon accordo, come si vede, con quello determinato per via cristallografica: $a : b : c = 1,7438 : 1 : 1,8515$. Per stabilire inoltre quale sia il tipo di reticolo di trasla-

zione o di Bravais caratteristico del solfato di calcio semidrato, furono eseguiti spettrogrammi del cristallo rotante intorno agli assi $[110]$, $[011]$, $[\bar{1}01]$.

TABELLA III.

Spettrogrammi del cristallo rotante.
Diametro della camera 57,3 mm.

Asse di rotazione	λ	n	ze in mm.	log. tang. μ	log. sen. μ	J	media
[110] . .	Fe _k	1	16,76	9,46612	9,44826	6,889	6,90 Å
	»	2	38,7	9,98195	9,74796	6,908	
	Cu _k	1	13,1	9,35917	9,34805	6,902	
	»	2	28,4	9,69512	9,64746	6,928	
[011] . .	»	3	51,8	9,95615	9,82646	6,882	14,44 Å
	Fe _k	1	7,76	9,13171	9,12783	14,40	
	»	2	15,90	9,44324	9,42712	14,46	
	»	3	25,15	9,64238	9,60412	14,43	
	»	4	36,9	9,80887	9,73353	14,29	
[\bar{1}01] . .	»	5	50,8	9,94771	9,82178	14,58	17,44 Å
	Fe _k	1	6,4	9,04803	9,04546	17,41	
	»	2	13,0	9,35579	9,34481	17,48	
	»	3	20,3	9,54934	9,52367	17,36	
	»	4	28,0	9,68300	9,64253	17,60	
	»	5	38,9	9,83179	9,74949	17,21	
»	6	50,4	9,94228	9,81985	17,50		

Dal confronto fra i valori trovati e calcolati per i periodi di traslazione $J_{[100]}$, $J_{[010]}$, $J_{[001]}$, $J_{[110]}$, risulta che la cella

elementare del $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, avente i lati paralleli agli assi cristallografici, è a base centrata (Γ').

Con lo scopo di facilitare la determinazione e la descrizione della struttura, si è assunta al posto della cella elementare a base centrata, una cella semplice, i cui vettori caratteristici a' , b' , c' si calcolano da quelli primitivi a_0 , b_0 , c_0 come segue:

$$a' = 1/2(a_0 + b_0) = [110] ; b' = 1/2(a_0 - b_0) = [1\bar{1}0] ; c' = c_0 = [001].$$

Gli indici $h' k' l'$ riferiti alla nuova cella si ricavano da quelli cristallografici hkl con le formule:

$$h' = \frac{h-k}{2} \quad k' = k \quad l' = l.$$

Il numero di molecole contenute nel parallelepipedo elementare si calcola dal valore delle costanti reticolari, del peso specifico e del peso molecolare (P. M. = 145,14) applicando la nota formula:

$$n = \frac{a \times b \times c \times \text{sen } \beta \times P \cdot \text{sp.} \times 6,06 \times 10^{23}}{\text{P. M.}}$$

Nel nostro caso si ha $n = 11,93 \sim 12$, vale a dire la cella elementare (Γ') contiene 12 molecole, mentre quella semplice (Γ) sei molecole di $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

b) DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA.

Misura e calcolo delle intensità. — La misura delle intensità è stata fatta con un microfotometro a lettura diretta (1) per spostamenti successivi del film di 0,2 mm. Le curve venivano tracciate a mano in scala 1 : 10 riportando su fogli

(1) BÜSSEM W. LANGE B., *Ueber die Anwendung eines neuen lichtelektrischen Mikrophotometer für röntgenographische Zwecke.* « Zeitschr. f. Krist. », vol. 82, pag. 474, 1932.

di carta logaritmica, in ascisse i millimetri misuranti la lunghezza del tratto di film esaminato, ed in ordinate i logaritmi dell'annerimento letto al fotometro. Per intensità si è assunto il valore dell'area racchiusa entro le singole linee, misurata con un planimetro integrale.

Il calcolo è stato eseguito ponendo le intensità proporzionali al quadrato delle amplitudini, secondo la formula:

$$I \sim P |\Sigma|^2$$

dove P è il fattore di Lorentz

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\text{sen}^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2}$$

ed $|\Sigma|^2$ il fattore di struttura relativo ad s atomi aventi il potere riflettente F_s , calcolato con la formula:

$$\Sigma = \Sigma F_s e^{2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$$

ed estendendo la sommatoria a tutti gli atomi contenuti nella cella elementare. Per gli spettrogrammi di Weissenberg il fattore di Lorentz (1) usato è

$$P' = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\text{sen } \vartheta}$$

per quelli di polvere l'espressione 1) è stata moltiplicata per il numero dei piani cooperanti alla riflessione.

I valori dei poteri riflettenti degli atomi di solfo ed ossigeno $F_{S-6} F_{O-2}$ utilizzati, sono quelli stabiliti sperimentalmente da West (2) ed usati da Zachariasen e Ziegler (3) nel calcolo della struttura del Na_2SO_4 anidro. Per F_{Ca+2} si sono assunti i valori dati da James e Brindley (4) corretti per l'effetto termico e riportati nella seguente tabella:

(1) Vedi EHRENBERG-SCÄFER, « Physik. Zeitschr », vol. 33, pag. 100, 1932.

(2) WEST I., *A quantitative X-ray Analysis of the Potassium Dihydrogen Phosphate.* « Zeitschr. f. Krist. », vol. 74, pag. 306, 1930.

(3) ZACHARIASEN W. H. ZIEGLER G. E., *The crystal Structure of anhydrous sodium sulfate.* « Zeitschr. f. Krist. », vol. 81, pag. 96, 1932.

(4) JAMES R. W. BRINDLEY G. W., *Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factor.* « Zeitschr. f. Krist. », vol. 78, pag. 470, 1931.

$\frac{\text{sen } \vartheta/2}{\lambda}$	Valori di F							
	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Ca	18	15,6	12,6	9,5	7,0	5,2	4,2	3,4
S	10	9	7,2	5,15	4,1	3,4	2,7	2,0
O	10	7,3	5,0	3,2	2,15	1,4	1,0	0,7

Nel calcolo si è inoltre tenuto conto della presenza dell'acqua, essendo già dimostrato dagli studi sulla struttura dei composti idrati, che questa pure ha una influenza non trascurabile sull'intensità riflessa dai singoli piani reticolari. Si sono perciò utilizzati, come prima approssimazione, per l'ossigeno dell'acqua e dei gruppi SO_4 , gli stessi valori di F uniformandosi a quanto è noto dalla letteratura.

Determinazione del gruppo spaziale. — Stabilito il reticolo di traslazione o di Bravais resta da determinare il gruppo spaziale. Per ottenere i dati necessari si sono eseguiti cinque spettrogrammi col röntgengoniometro di Weissenberg (1)

(1) Col röntgengoniometro si determina il valore dell'angolo formato da due piani reticolari in un cristallo, utilizzando una coppia di coordinate analoghe a quelle che servono a stabilire la posizione di una faccia col goniometro teodolite di Goldschmidt. Ogni piano reticolare è individuato in modo univoco quando si conosca:

a) l'angolo $\vartheta/2$ che esso fa col fascio di raggi X primario al momento in cui avviene la riflessione;

b) la posizione che nello stesso momento ha rispetto ad una direzione fissa e facilmente identificabile (per esempio un asse di zona) nel cristallo.

Weissenberg ha nel suo röntgengoniometro realizzato queste condizioni nel modo seguente: Il cristallo, opportunamente orientato, può ruotare di un angolo di 360° intorno ad un asse di zona $[uvw]$. Normalmente a $[uvw]$ incide il fascio primario di raggi X che, su di un film cilindrico coassiale col cristallo, dà luogo ad un diagramma a strati spettrali analogo a quello ottenuto col metodo di Polanyi. Per evitare il sovrapporsi di più interferenze aventi uguale l'angolo di riflessione $\vartheta/2$, Weissenberg limita sul film, con uno schermo, una zona corrispondente ad un solo strato spettrale (equatore o strato spettrale di ordine n), ed accoppia alla rotazione del cristallo una traslazione del film tale, che ad ogni grado di rotazione del

(tabelle IX–XIII), e simboleggiati, col metodo grafico Büssem–Herrmann (1) gli spettrogrammi del cristallo girevole (tabella XIV). L'intensità delle interferenze nei vari spettrogrammi è stata determinata confrontando ad occhio l'annerimento delle singole macchie: in alcuni casi si è fatto uso del fotometro.

Ulteriori dati per la determinazione della struttura si sono avuti dalla misura dell'intensità integrale delle principali interferenze in spettrografie di polvere di $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ puro, e di miscele $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (2).

primo corrisponda uno spostamento di 1 mm. del secondo. In tal modo si ha ad esempio, che i piani reticolari (110) ($1\bar{1}0$) danno luogo a due macchie d'interferenza distinte, giacenti su una generatrice del film cilindrico,

la cui distanza, misurata in millimetri, corrisponde, in gradi, al valore dell'angolo formato dai piani reticolari considerati.

La simboleggiatura degli spettrogrammi dello strato equatoriale si fa in pratica, misurando le distanze $2\varphi_{hkl}$, η_{hkl} fra due macchie d'interferenza (fig. 1).

I millimetri misuranti la distanza $\eta_{hkl} - \eta_{\bar{h}\bar{k}l}$ fra due interferenze (hkl) ed ($\bar{h}\bar{k}l$) esprimono l'angolo formato dai due piani reticolari aventi lo stesso simbolo. L'angolo $\vartheta/2$ sotto il quale un piano reticolare è in posizione di riflessione si ricava dal valore misurato 2φ

con la formula: $\vartheta/2 = 2\varphi \frac{\text{sen } \omega}{2}$, dove ω è una costante dell'apparecchio, che nel nostro caso ha il valore $40,4^\circ$.

Per il calcolo dell'angolo $\vartheta/2$ quando si fotografi uno degli strati spettrali secondari, si parte dai valori osservati ξ , ω , μ utilizzando le formule: $\vartheta = \cos \alpha \cdot \cos \mu$; dove μ è la distanza in gradi che intercorre fra l'equatore e lo strato spettrale considerato; ed α è data dall'uguaglianza: $\alpha = \xi \text{ tg } \omega$. (vedi anche WEISSENBERG K., «Zeitschr. f. Physik.», vol. 23, pag. 229, 1924).

(1) BÜSSEM W. HERRMANN K., «Zeitschr. f. Physik.», vol. 93, pag. 148, 1928.

(2) Per evitare che il preparato, assorbendo troppo fortemente i raggi X, rendesse inesatta la misura col fotometro delle intensità delle singole linee, si è diluito il $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ con della collolite, come consigliano Moller e Rois («Zeitschr. f. phys. Chemie», vol. 139, pag. 425, 1929), in modo da soddisfare all'uguaglianza $r \times v = 0,5$, dove r = diametro del preparato in forma di filo cilindrico, e v = coefficiente di assorbimento del $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ calcolato con i valori di LANDOLT–BERNSTEIN («Physikalische Tabellen»).

Da ultimo si è misurata al fotometro, nel Lauediagramma parallelo a $[001]$, l'intensità delle interferenze $264, \bar{2}64, \bar{2}\bar{6}4, 264, 844, \bar{8}44, \bar{8}\bar{4}4, \bar{8}\bar{4}\bar{4}, 10\ 2\ 4, 10\ \bar{2}\ 4, 10\ \bar{2}\ \bar{4}, 10\ 2\ \bar{4}$.

L'esame di tutti i dati sperimentali da me ottenuti ha permesso di fare le seguenti osservazioni, che hanno servito di guida nella scelta del gruppo spaziale: 1) i cristalli di semidrato presentano un abito pseudotrigonale; 2) il rapporto assiale determinato per via cristallografica e röntgenografica $a : b = 1,743 : 1$, è assai prossimo a quello caratteristico per una cella ortoesagonale, nella quale $a : b = 1,732 : 1$.

3) lo spettrogramma di Laue mostra, oltre alla simmetriamonoclina C_{2b} una spiccata pseudosimmetria trigonale $D_{3d}(D_3, C_{3v})$; 4) la base $oo\bar{l}$ compare, nei vari spettrogrammi, solo al sesto e dodicesimo ordine.

Questi fatti portano ad ammettere per il solfato di calcio semidrato una struttura monoclina dotata di pseudosimmetria trigonale, vale a dire derivata per lieve deformazione di una struttura trigonale avente la simmetria $D_{3d}(D_3, C_{3v})$.

Basandomi su questa premessa ho preso in considerazione i gruppi spaziali appartenenti al sistema trigonale, che, nei Lauediagrammi, mostrano una simmetria D_{3d} . Essi sono

$$C_{3v}^{1,2,3,4,5,6} \quad D_3^{1,2,3,4,5,6,7} \quad D_{3d}^{1,2,3,4,5,6}$$

Possono venire esclusi $C_{3v}^{5,6} D_3^7 D_{3d}^{5,6}$, perchè caratterizzati da un reticolo di Bravais romboedrico non corrispondente a quello del $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; come pure $D_3^{1,3,5} D_{3d}^{1,2}$ perchè sprovvisti di assi digiri di simmetria paralleli al lato b della cella a base centrata; $C_{3v}^{2,4}$ perchè provvisti di un piano di simmetria parallelo a (100) , mentre il piano di simmetria apparente nel Lauediagramma è parallelo a (010) . Con l'aiuto delle tabelle di Wyckoff (1), K. Herrmann (2), C. Her-

(1) R. W. G. WYCKOFF, *Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β Quarz*. «Zeitschr. f. Krist.», vol. 63, pag. 507, 1926.

(2) HERRMANN K., *Röntgenographische Auslöschungstabellen*. «Zeitschr. f. Krist.», vol. 68, pag. 288, 1928.

mann (1) contenenti le estinzioni caratteristiche, anche i gruppi spaziali $D_{3d}^4 C_{3v}^3$ possono venire eliminati essendo in essi estinte le interferenze hol e $h\bar{h}l$ aventi $l = \text{dispari}$.

Nei gruppi che ancora rimangono $C_{3v}^1 D_3^{2,4,6} D_{3d}^3$ ho calcolato - riferendomi ad una cella esagonale semplice - le intensità delle interferenze $oo\bar{l}$ ($l = 1, 2 \dots, 12$) per ogni probabile valore delle variabili e ponendo gli atomi di Ca, S, O, nelle diverse posizioni. Non ottenendosi in $C_{3v}^1 D_3^2 D_{3d}^3$ l'estinzione delle interferenze $oo\bar{l}$ aventi $l = 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11$ restano come probabili solo D_3^4 e D_3^6 .

I gruppi spaziali $D_3^4 D_3^6$ sono fra loro enantiomorfi, differenziandosi solo per il senso di rotazione degli assi elicotrigiri. Basta perciò prendere in particolare esame uno solo di essi, e precisamente D_3^4 il quale è caratterizzato dai seguenti elementi di simmetria.

$$\parallel [001] \text{ Assi elicotrigiri passanti per } 000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{3}00; \frac{2}{3}00;$$

$$\frac{5}{6}\frac{1}{2}0; \frac{1}{6}\frac{1}{2}0$$

$$\parallel [010] \text{ assi elicodigiri passanti per } \frac{1}{4}0\frac{1}{3}; \frac{3}{4}0\frac{1}{3}; \frac{1}{4}0\frac{5}{6}; \frac{3}{4}0\frac{5}{6}$$

$$\parallel [110] \text{ assi elicodigiri passanti per } \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{3}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$$

$$\parallel [1\bar{1}0] \text{ assi elicodigiri passanti per } \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{6}$$

$$\parallel [010] \text{ assi digiri passanti per } 00\frac{1}{3}; \frac{1}{2}0\frac{1}{3}; 00\frac{5}{6}; \frac{1}{2}0\frac{5}{6}$$

$$\parallel [110] \text{ assi digiri passanti per } 00\frac{2}{3}; 00\frac{1}{6}$$

$$\parallel [1\bar{1}0] \text{ assi digiri passanti per } 000; 00\frac{1}{2}$$

(1) HERMANN C., *Zur systematischen Strukturtheorie*. «Zeitschr. f. Krist.», vol. 68, pag. 257, 1928.

I punti o centri atomici possono trovarsi in D_3^4 nelle posizioni equivalenti definite dai seguenti gruppi di coordinate:

Posizione	Periodicità (cella esag. sempl.)	Coordinate	Grado di libertà	Simmetria
a	3	$u00; \bar{u}\bar{u}\frac{1}{3}; Ou\frac{2}{3}$	1	C_2
b	3	$u_10\frac{1}{2}; \bar{u}_1\bar{u}_1\frac{5}{6}; Ou_1\frac{1}{6}$	1	C_2
c	6	$xyz; y-x, \bar{x}, z+\frac{1}{3};$ $\bar{y}, x-y, z+\frac{2}{3}; x-y, \bar{y}, \bar{z};$ $y, x, \frac{2}{3}-z; \bar{x}, y-x, \frac{1}{3}-z$	3	C_1

Discussione della struttura. — La struttura è stata definita, in un primo tempo, riferendosi ad una cella esagonale semplice avente i lati b e c uguali a quelli della cella monoclinica, e usando nel calcolo gli indici esagonali $h' k' l'$ ottenuti da quelli cristallografici con le formule date a pagina 11. Inoltre per diminuire il numero delle incognite si è ammesso che il gruppo SO_4 , anche nel solfato di calcio semidrato, costituisca un complesso dinamico indipendente di forma tetraedrica come nei 50 e più solfati finora esaminati con i raggi X (1). Al centro del tetraedro è l'atomo di solfo, mentre ai quattro vertici sono situati gli atomi di ossigeno. La lunghezza dello spigolo del tetraedro si è scelta uguale a quella trovata sperimentalmente da Zachariasen e Ziegler (2) per i gruppi SO_4 del solfato di sodio anidro, cioè $O-O = 2,44 \text{ \AA}$.

(1) EWALD P. P. HERMANN C., *Strukturbericht 1913-1928*. « Ergänzungsband der Zeitschr. f. Krist. », 1931.

(2) ZACHARIASEN ZIEGLER, loc. cit.

Un criterio per la ripartizione degli atomi di calcio e solfo nella cella elementare si deduce dall'osservazione del fatto che le interferenze presenti nello spettrogramma del cristallo rotante intorno a $[001]$ — e nelle quali l'indice l è uguale a quattro — presentano sempre una intensità maggiore delle altre. Ciò dimostra che gli atomi di solfo e calcio sono in fase per $hk4$, cioè disposti lungo l'asse c del reticolo a distanze uguali a $\frac{c}{4}$. Ma una tale divisione in quattro parti è solo possibile

ammettendo che lungo c si trovino sovrapposti alternativamente due atomi di calcio e due gruppi SO_4 : data la lunghezza dell'asse $c = 12,70 \text{ \AA}$, il diametro dello ione $Ca^{++} = 2,06 \text{ \AA}$, e le dimensioni del tetraedro SO_4 , quest'ultimo deve essere disposto con un asse digiro di simmetria parallelo o quasi all'asse c della cella. Inoltre presentando gli atomi di calcio ed i gruppi SO_4 un potere riflettente simile, è possibile spiegare, qualora si ammetta la ripartizione ora detta, la piccola intensità delle interferenze allineate sul secondo strato spettrale nel diagramma del cristallo rotante intorno a $[001]$, e la quasi completa estinzione di quelle presenti sul 1° e 3° strato spettrale.

Ciò premesso è da osservare che nel ripartire lo solfo, il calcio e l'ossigeno fra le posizioni $a) b) c)$, bisogna distinguere due possibilità, secondo che lo solfo (A) od il calcio (B) giacciono sugli assi digiri di simmetria della cella. In ambedue i casi, semplici considerazioni geometriche sulle dimensioni degli ioni Ca^{+2}, S^{-6}, O^{-2} , limitano il valore del parametro u fra 140° e 165° .

A) Nel caso che gli atomi di solfo si trovino sugli assi digiri, la disposizione degli atomi è la seguente:

- 3 + 3 atomi di solfo in $a) + b)$.
- 6 atomi di calcio in $c)$.
- 6 + 6 + 6 + 6 atomi di ossigeno dei gruppi SO_4 in $c)$.
- 3 atomi di ossigeno dell'acqua in $a)$ od in $b)$.

Con questa disposizione degli atomi occorre determinare 19 parametri. Per diminuirne il numero si è fatto uso di alcune ipotesi preliminari:

1) Dai rapporti fra le intensità delle interferenze presenti negli spettrogrammi del cristallo rotante appare verosimile che gli atomi di calcio ed i gruppi SO_4 siano disposti lungo l'asse c . Se essi sono sovrapposti esattamente lungo c è $u = u_1 = x$, $y = 0$, $z = 1/4$.

2) Ammettendo che il gruppo SO_4 formi un tetraedro regolare, i 12 parametri relativi agli atomi di ossigeno si riducono a 2; cioè agli angoli α ed α_1 di cui possono venire ruotati, intorno all'asse digiro, i tetraedri sovrapposti e distanti fra loro $c/2$.

3) Considerazioni geometriche provano che il parametro degli atomi di ossigeno dell'acqua deve essere assai prossimo a zero.

Per definire il parametro u mi sono basato sui valori delle intensità calcolate per le interferenze 100 , 200 , $\bar{1}20$, $\bar{2}40$, 104 , $10\bar{4}$ (indici esag.) per le quali piccolo è l'effetto dovuto agli atomi di ossigeno: ho ammesso $\alpha = \alpha_1$; $u_3 = 0$. Dall'osservazione risulta:

$$100 \sim 200; \bar{1}20 > \bar{2}40; 104 < 10\bar{4}.$$

Per u compreso fra 140° e 165° , il calcolo dimostra che il miglior accordo con l'osservazione si ha per valori intermedi fra $160^\circ - 164^\circ$.

I valori di α ed α_1 sono stati definiti considerando le interferenze aventi il terzo indice $l' = 1$, e le cui intensità sono dovute solo agli atomi di ossigeno. Inoltre si è ammesso che fra i due angoli α ed α_1 esistesse un rapporto. Se $\alpha = \alpha_1$, i tetraedri SO_4 sovrapposti e distanti fra loro $c/2$ sono parallelamente orientati, ricopribili cioè per traslazione. In questo caso le interferenze allineate sul primo e terzo strato spettrale, nello spettrogramma del cristallo rotante intorno a $[001]$, sarebbero dovute unicamente all'acqua nella posizione a o b). Il calcolo scarta questa ipotesi non ottenendosi, per qualsiasi valore del parametro u , un accordo sia pure approssimato fra le intensità calcolate e quelle osservate per le interferenze $h' k' l'$ con $l' = 1$.

Occorre dunque ammettere i tetraedri SO_4 , giacenti sulla stessa verticale, diversamente orientati. Questo diverso orien-

tamento si può ottenere ammettendo che i gruppi SO_4 , le cui ordinate differiscono di $c/2$, siano ruotati intorno all'asse di giro, partendo dalla posizione di parallelismo, di angoli uguali in senso inverso $\alpha = -\alpha_1$ (fig. 2); oppure che si trovino in posizione antiparallela (fig. 3).

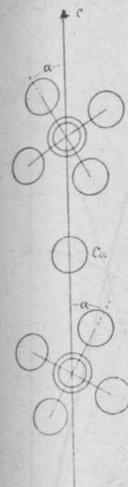


Fig. 2.

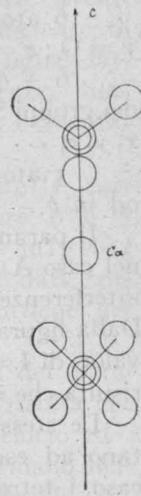


Fig. 3.

Per distinguere questi due casi ho calcolato per le interferenze $\bar{1}11$, 021 , $\bar{3}31$ (indici esag.) i valori di $I = P' |\Sigma|^2$, per $u = 162^\circ$ ed un campo di variabilità di α compreso fra 0° e 45° , - essendo la curva per $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ del tutto simmetrica - mettendoli a confronto con le intensità osservate sperimentalmente nello spettrogramma di Weissenberg $[001]_1$:

$$\bar{1}11 < 021 < \bar{3}31$$

I dati raccolti nella tabella 4 dimostrano che in ambedue i casi si ha $\bar{1}11 < 021 > \bar{3}31$.

TABELLA IV.

$h' k' l'$	$u = 162^\circ$						Tetraedri in posizione antiparallela
	$\alpha = 0^\circ$	5°	10°	20°	30°	45°	
$\bar{1}11$	0	6.6	6.69	159	244	405	583
021	0	128	4.25	1600	2440	3750	1790
$\bar{3}31$	0	4	26	134	142	7,6	2,4

Risulta quindi che la disposizione degli atomi, considerata in A), non spiega in modo soddisfacente le intensità osservate anche quando venga variato il valore di u fra $160^\circ - 164^\circ$.

B). Gli atomi di calcio sono situati sugli assi digiri di simmetria. La disposizione degli atomi è la seguente:

3 + 3 atomi di calcio in *a*) + *b*) con $u = u_1$.

6 atomi di solfo in *c*) con $x = u$;

$y = 0$; $z = 1/4$.

6 + 6 + 6 + 6 atomi di ossigeno dei gruppi SO_4 in *c*) con x_1, y_1, z_1 ; x_2, y_2, z_2 ; x_3, y_3, z_3, \dots

3 atomi di ossigeno dell'acqua in *a*) od in *b*).

Il parametro u è stato definito, come nel caso A), calcolando le intensità delle interferenze 100, 200, $\bar{1}20$, $\bar{2}40$, 104, $10\bar{4}$. Dalla figura 4, nella quale sono raccolti i valori di $I = P |\Sigma|^2$ per $140^\circ < u < 165^\circ$, risulta che u è compreso fra $160^\circ - 164^\circ$.

Le stesse ragioni esposte sotto A) portano ad escludere che, anche in questo caso, i tetraedri SO_4 giacenti sulla stessa verticale siano disposti parallelamente. Nello stabilirne l'orientazione è da notare che, non trovandosi l'atomo di solfo sull'asse digiro di simmetria, essi possono assumere infinite disposizioni diverse. Semplici considerazioni geometriche provano però, che i casi possibili sono limitati ad una rotazione del tetraedro SO_4 intorno al proprio asse digiro quando questo sia rigorosamente parallelo all'asse *c* della cella (fig. 5).

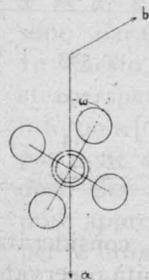


Fig. 5.

Il valore più probabile dell'angolo ω di rotazione del tetraedro l'ho stabilito in base ai valori ottenuti nel calcolo delle intensità di $\bar{1}11$, 021, $\bar{3}31$, $\bar{6}44$, $6\bar{4}4$ (indici esag.), per i quali l'osservazione dà:

$$\bar{1}11 < 021 < \bar{3}31 \quad \frac{\bar{6}44}{644} = 2.$$

Le intensità di $\bar{6}44$ $6\bar{4}4$ sono state determinate prendendo la media delle misure effet-

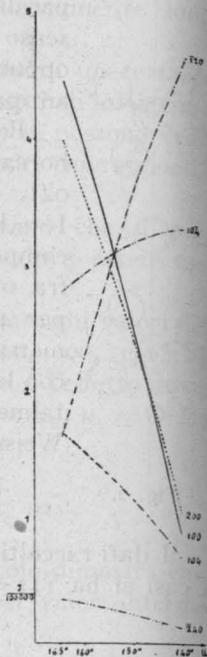


Fig. 4.

tuate su sei piani esagonali identici $\bar{6}44$, $2\bar{6}4$, 424 , $\bar{2}44$, $6\bar{2}4$, $4\bar{6}4$; e 644 , $2\bar{6}4$, $\bar{4}22$, 244 , $\bar{6}24$, $4\bar{6}4$. Il rapporto $\bar{6}44/644$ è perciò la media delle misure di dodici interferenze aventi

piccolo il coefficiente di estinzione, ed uguali fattore di Lorentz, lunghezza d'onda e assorbimento.

L'esame delle curve delle figure 6 e 7 prova che il miglior accordo con i dati sperimentali si ottiene per $\omega = 30^\circ \pm 2^\circ$.

Dai valori dei parametri u ed ω risulta che gli atomi di calcio ed i gruppi SO_4 formano delle catene $Ca-SO_4-Ca-SO_4$ disposte in modo da lasciare liberi dei sottili canali, aventi il diametro minimo di $4,88 \text{ \AA}$, paralleli all'asse *c* della cella

e limitati da sei catene contigue $Ca-SO_4$. Entro questi canali si trova l'acqua in una delle posizioni *a*) o *b*).

Se l'acqua occupa la posizione *a*) con $u_3 = 0$ essa viene a trovarsi fra due atomi di calcio posti a distanza di $3,08$ \AA , $3,75 \text{ \AA}$, e fra quattro di ossigeno, due dei quali posti a $2,72 \text{ \AA}$ e due a $2,12 \text{ \AA}$. Essendo il diametro dello ione $O^{-2} = 2,44 \text{ \AA}$ occorre ammettere un parametro $u_3 \neq 0$ e precisamente compreso fra $10^\circ - 20^\circ$.

Se invece l'acqua occupa la posizione *b*) con $u_3 = 0$, essa è situata lungo l'asse dei canali, e compresa fra due atomi di calcio a $3,08$ \AA , $3,72 \text{ \AA}$, e $2 + 2$

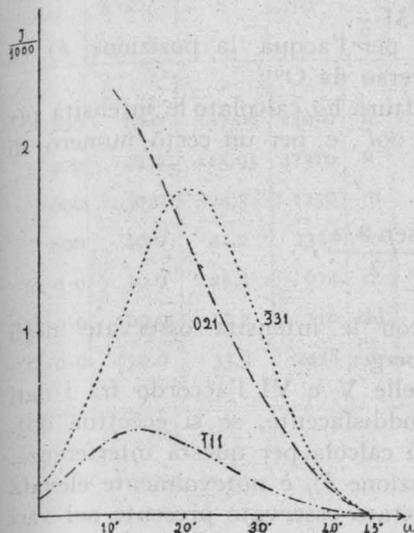


Fig. 6.

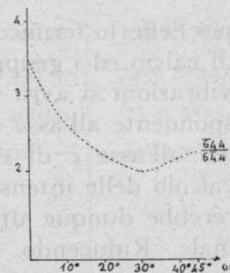


Fig. 7.

atomi di ossigeno rispettivamente a 2,70 e 3,2 Å. Per distinguere queste due possibilità ho calcolato le intensità delle interferenze $\bar{1}11$, 021 , $\bar{3}31$ ponendo l'acqua in *a*) con $u_3 = 15^\circ$, ed in *b*) con $u_3 = 0^\circ$. Il primo caso è da escludere ottenendosi $\bar{1}11 > 021 > \bar{3}31$.

Resta dunque possibile per l'acqua la posizione *b*) ed un parametro u_3 poco diverso da 0° .

Per controllo della struttura ho calcolato le intensità per i vari ordini di $h'00$, $0k'o$, $00l'$, e per un certo numero di piani aventi uguale

$$\frac{\text{sen } \vartheta/2}{\lambda}$$

mettendole a confronto con le intensità osservate negli spettrogrammi di Weissenberg.

Come appare dalle tabelle V e VI l'accordo fra i dati teorici e sperimentali è soddisfacente, se si eccettua 003 .

Infatti l'intensità che si calcola per questa interferenza, dovuta all'acqua nella posizione *b*), è notevolmente elevata se si pensa che 003 non è stato osservato presente nei vari spettrogrammi. Questo disaccordo si può spiegare, sia pensando che per le interferenze $00l'$ l'assorbimento è particolarmente forte, essendo i cristalli allungati parallelamente a *c*, sia considerando che nel calcolo delle intensità si sono usati per gli atomi di ossigeno dell'acqua e dei gruppi SO_4 gli stessi valori di F_T . Ora è noto che l'acqua è legata nel

reticolo del $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ assai debolmente, e quindi soggetta, per l'effetto termico, a vibrazioni più vivaci che non gli atomi di calcio ed i gruppi SO_4 . L'elongazione massima durante le vibrazioni si avrà nella direzione di maggiore libertà, corrispondente all'asse dei canali - esistenti nel reticolo e paralleli all'asse *c* di esso - entro cui l'acqua è racchiusa. Nel calcolo delle intensità riflesse dai vari ordini di $00l'$ occorrerebbe dunque utilizzare valori di F più bassi del normale. Riducendo ad esempio: del 50% i valori di F si ottiene per 003 una intensità (422) che meglio si accorda con l'osservazione.

TABELLA V.

<i>hkl</i>	<i>h'k'l'</i>	S	S ² P'	Int. oss.	<i>hkl</i>	<i>h'k'l'</i>	S	S ² P'	Int. oss.
200	10.0	-57,08	24650	ff.	020	$\bar{1}2.0$	69,25	19690	f.
400	20.0	115,95	47310	ff.	040	$\bar{2}4.0$	59,62	5975	m.
600	30.0	-24,5	1256	m.	060	$\bar{3}6.0$	14,75	220	d.
800	40.0	41,2	2345	m.	003	00.3	21,3	2373	—
10·0·0	50.0	25,4	674	d.	006	00.6	100,32	23900	f.
12·0·0	60.0	10,2	110	dd.	009	00.9	8,4	89	—
14·0·0	70.0	33,3	2428	d.	0·012	00.12	73,68	5441	m.

TABELLA VI.

Intensità osservata per $h'k'l' \cong h'k'l'$	Intensità calcolata $h'k'l' \cong h'k'l'$	Intensità osservata per $h'k'l' \cong h'k'l'$	Intensità calcolata $h'k'l' \cong h'k'l'$
202 m. = 20 $\bar{2}$ m.	607 ~ 585	306— · ~ 30 $\bar{6}$ — ·	57 ~ 97
302 m. > 30 $\bar{2}$ d.	1726 > 533	108 d. > 10 $\bar{8}$ dd.	1186 > 278
104 f. < 10 $\bar{4}$ ff.	5270 < 12145	208 dd. < 20 $\bar{8}$ d.	545 < 772
204 — < 20 $\bar{4}$ m.	3,9 < 1480	308 m. > 30 $\bar{8}$ —	7456 > 247
304 — < 30 $\bar{4}$ f.	481 < 7988	408 — < 40 $\bar{8}$ m.	73 < 2545
404 m. > 40 $\bar{4}$ —	3356 > 468	508 d. > 50 $\bar{8}$ —	1650 > 30
504 — < 50 $\bar{4}$ m.	325 < 3608		
106 — < 10 $\bar{6}$ dd.	71 < 216		
206 — < 20 $\bar{6}$ m.	148 < 1225		

Intensità assolute. — Per controllare la struttura del $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ si sono calcolate le intensità assolute di numerose interferenze, partendo dalle intensità integrali misurate sui due spettrogrammi di Debye:

n. 1) $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ puro; n. 2) $\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ due parti +

+ NaCl una parte.

Confrontando la linea (200) del semidrato con quella (220) del cloruro sodico si ha il seguente rapporto fra le intensità:

$$(200) \text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} : (220) \text{NaCl} = 2,6 : 2,3$$

L'intensità assoluta sperimentale di $(200) \text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ è data dalla formula (1):

$$[I] \quad \text{FS}_{200\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}} = \frac{a_1 \cdot b_1 \cdot c_1}{a^3} \sqrt{\frac{h_2 I_1 L_2 G_2 s_1}{h_1 I_2 L_1 G_1 s_2}} \text{FS}_{220\text{NaCl}}$$

dove $a_1 \times b_1 \times c_1$ è il volume della cella esagonale del semidrato; a^3 il volume della cella del cloruro sodico; $h_1 h_2$ i fattori di frequenza; $I_1 I_2$ le intensità integrali misurate; $L_1 L_2$ i fattori di Lorentz dei piani $(200) \text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ e $(220) \text{NaCl}$; $G_1 G_2$ le quantità relative dei due composti; $s_1 s_2$ i pesi specifici; $\text{FS}_{220\text{NaCl}}$ il valore assoluto dell'intensità di (220) uguale a 15,62 (2).

Sostituendo nella formula [I] i valori numerici al posto delle lettere si ottiene: $\text{FS}_{200+112} = 164,6$.

Ponendo

$$c = \frac{164}{2,26},$$

(1) RUSTERHOLZ A., *Die Strueng von Röntgenstrahlen an Metalle.* « Helvetica Physica Acta », vol. 4, n. 2, pag. 68, 1931.

(2) « Physick. Rewiew. », 1924.

si ottengono, con semplici proporzioni, le intensità assolute sperimentali delle interferenze raccolte nella tabella VII.

TABELLA VII.

Numero	$h'k'l'$	Fattore Lorentz	Inten. mis.	$\frac{\text{Int.}}{\text{F. Lorentz}}$	$\sqrt{\frac{\text{Int.}}{\text{F. Lor.}}}$	$c \sqrt{\frac{\text{Int.}}{\text{F. Lor.}}}$	$\frac{\text{Int. calc.}}{\sqrt{\sum (\text{FS})^2}}$
1	10.0	118	140	1,2	1,1	79	57
2	11.0	36	80	2,2	1,48	106	69
3	20.0	27.4	140	5,12	2,26	164	120
	11.2						
	11.2						
4	10.4	23.7	91	3,84	1,96	141	132
	10.4						
5	20.2	22.0	8	0,365	0,605	43.4	34,5
	20.2						
6	20.4	13.4	5	0,374	0,611	44	38,6
	20.4						
7	30.0	12,6	3,50	0,278	0,525	38	30
	10.6						
	10.6						
8	30.2	9,71	8	0,825	0,910	66	48
	30.2						
9	22.0	7,66	10	1,30	1,14	82	70
	20.6						
	20.6						
10	30.4	7,24	19	2,62	1,64	118	92
	30.4						
11	40.4	4,22	3,5	0,82	0,91	65	62
	40.4						

Il confronto dei valori assoluti osservati con quelli calcolati mostra che l'accordo è soddisfacente, pur notandosi una sistematica differenza in meno nei valori calcolati.

Riferimento alla cella monoclinica. — Colla struttura ora esposta non si possono spiegare le differenze di intensità os-

servate per 200 e 110; 400 e 220; 020 e 310 (indici cristallografici), perchè dette interferenze, ben distinte fra loro se riferite alla cella monoclinica, divengono equivalenti, come facce di una stessa forma, se riferite a quella esagonale.

Calcolando ora le intensità di queste coppie di piani nella cella monoclinica i cui lati sono $a = 11,94 \text{ \AA}$ $b = 6,83 \text{ \AA}$ $c = 12,70 \text{ \AA}$, si notano delle differenze nello stesso senso, ed in buon accordo con quelle misurate nello spettrogramma di Weissenberg [001] (tabella VIII).

TABELLA VIII.

	Rapporto osservato	Rapporto calcolato
$\frac{200}{110}$	1,13	1,07
$\frac{400}{220}$	1,07	1,03
$\frac{310}{020}$	1,11	1,06

Dalla discussione della struttura si può quindi concludere che nel solfato di calcio semidrato la disposizione dei singoli atomi e gruppi atomici è assai prossima a quella voluta dalla simmetria trigonale. Come pseudogruppo spaziale può assumersi D_3^4 od il corrispondente enantiomorfo D_3^6 ; mentre il gruppo spaziale vero è C_3^1 sottogruppo di D_3^4 .

c) DESCRIZIONE DELLA STRUTTURA.

Prendendo per base la cella esagonale semplice la struttura del solfato di calcio semidrato è definita nel modo seguente:

3 + 3 atomi di calcio in $u00$, $\bar{u}\bar{u}\frac{1}{3}$, $ou\frac{2}{3}$, $u_10\frac{1}{2}$, $\bar{u}_1\bar{u}_1\frac{5}{6}$,

$ou_1\frac{1}{6}$.

6 atomi di solfo in xyz ; $y-x, \bar{x}, z + \frac{1}{3}$; $\bar{y}, x-y, z + \frac{2}{3}$;

$x-y, \bar{y}, \bar{z}$; $y, x, \frac{2}{3}-z$; $\bar{x}, y-x, \frac{1}{3}-z$.

6 + 6 + 6 + 6 atomi di ossigeno dei gruppi SO_4 rispettivamente in: $x_1y_1z_1$; $y_1-x_1, \bar{x}_1, z_1 + \frac{1}{3}$; $\bar{y}_1, x_1-y_1, z_1 + \frac{2}{3}$;

$x_1-y_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1$; $y_1, x_1, \frac{2}{3}-z_1$; $\bar{x}_1, y_1-x_1, \frac{1}{3}-z_1$

ed in $x_2y_2z_2$; $x_3y_3z_3$; x_4, y_4, z_4 .

3 atomi di ossigeno dell'acqua in $u_30\frac{1}{2}$, $\bar{u}_3\bar{u}_3\frac{5}{6}$, $ou_3\frac{1}{6}$.

Le variabili hanno i seguenti valori:

$$u = u_1 = 162^\circ \pm 3^\circ = 0,450$$

$$x = 162^\circ \pm 3^\circ = 0,450; y = 0; z = 90^\circ = 0,250$$

$$x_1 = 124^\circ = 0,344; x_2 = 200^\circ = 0,555;$$

$$x_3 = 97^\circ 40' = 0,271; x_4 = 226^\circ = 0,628$$

$$y_1 = 38^\circ = 0,105; y_2 = -38^\circ = -0,105;$$

$$y_3 = -64^\circ 20' = -0,179; y_4 = 64^\circ 20' = 0,179$$

$$z_1 = 114^\circ = 0,317; z_2 = 114^\circ = 0,317;$$

$$z_3 = 66^\circ = 0,182; z_4 = 66^\circ = 0,182$$

$$u_3 = 0^\circ \pm 10^\circ - 12^\circ.$$

Per $x_1, x_2, x_3, x_4, y_1 \dots y_4, z_1 \dots z_4$ l'errore è di $\pm 8^\circ$.

Lungo l'asse c della cella sono disposti alternativamente due atomi di calcio e due gruppi SO_4 (Tav. XIII, fig. 2). Gli atomi di solfo, al centro di un tetraedro, sono circondati da quattro atomi di ossigeno posti a distanza $1,49 \text{ \AA}$. Quelli di calcio sono circondati da 8 atomi di ossigeno - appartenenti a sei gruppi SO_4 diversi - posti alle distanze seguenti: quattro

a 2,61 Å, ai vertici di uno sfenoide ottuso al cui centro è l'atomo di calcio, due a 2,34 Å, due a 2,41 Å, pure ai vertici di un secondo sfenoide. La distanza solfo-calcio è di 3,17 Å.

La struttura risulta perciò caratterizzata da un reticolo fondamentale dotato di notevole stabilità, per gli stretti legami intercorrenti fra i tetraedri SO_4 e fra questi e gli atomi di calcio. In tale reticolo esistono dei canali, paralleli all'asse c della cella e limitati da sei catene contigue $\text{Ca}-\text{SO}_4$ (Tav. XIV, fig. 1 e 2) entro ai quali è situata l'acqua. La quale, essendo debolmente legata agli atomi di calcio, causa la distanza abbastanza grande che da essi la separa (3,08 — 3,75 Å), può venire espulsa dal reticolo con una certa facilità senza turbare l'equilibrio dell'edificio cristallino.

Si spiega in tal modo non solo la facile disidratabilità del solfato di calcio semidrato, ma anche il fatto, messo in particolare evidenza da Onorato, che l'anidrite solubile, originandosi dal $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ per eliminazione dell'acqua, deve avere una struttura simile a quella del semidrato.

A questo proposito è da osservare che spettrogrammi di Debye eseguiti sull'anidrite solubile ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ disidratato) hanno dimostrato, in accordo con i risultati di Feitknecht (Helv. Chim. Acta, vol. 14, pag. 85, 1931), che il reticolo del solfato di calcio semidrato resta quasi inalterato per l'uscita dell'acqua, essendo identica nei due casi la posizione delle principali interferenze. Queste variano però d'intensità; così mentre nel Debye del semidrato si osserva $200 > 020$, in quello dell'anidrite solubile si ha $200 < 020$. La struttura proposta rende conto di queste variazioni: infatti per 200 l'acqua riflette in accordo di fase con gli atomi di calcio, solfo ed ossigeno, mentre il contrario avviene per 020.

Infine la struttura spiega l'abito pseudotrigonale presentato costantemente dai cristalli, e la mancanza in essi di una perfetta sfaldatura.

Relazioni fra la struttura del solfato di calcio semidrato e dell'anidrite naturale. — L'esame dei dati raccolti nello specchio seguente permette di rilevare alcune analogie fra la struttura del semidrato e dell'anidrite naturale.

TAVOLA XIII.

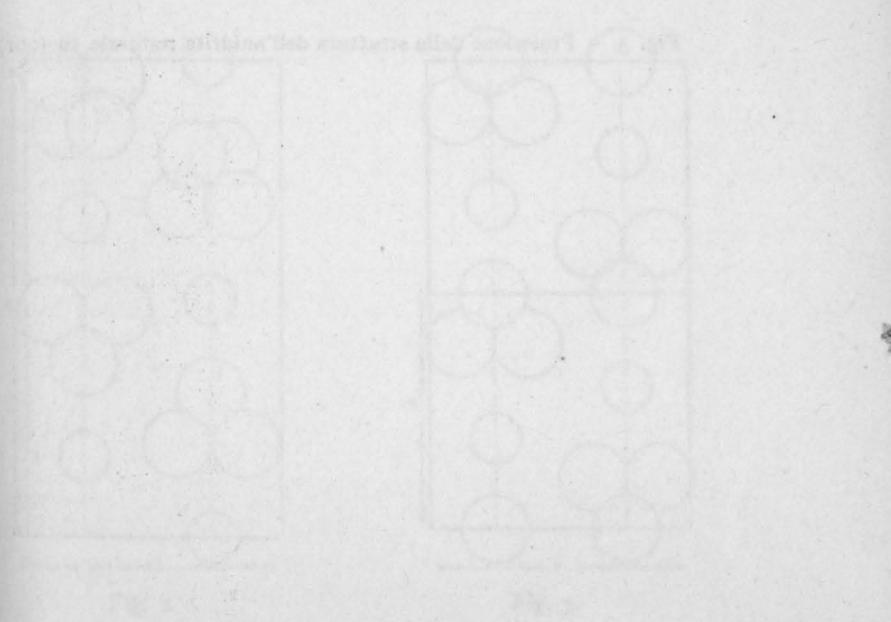


Fig. 1. - Spettrogramma di Laue parallelo a [001]. I numeri sono gli indici monoclini delle interferenze.

Fig. 2. - Proiezione della struttura del $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sul piano $(100)_{1/4}$. I circoli piccoli indicano gli atomi di calcio, quelli maggiori gli atomi di ossigeno dei gruppi SO_4 .

Fig. 3. - Proiezione della struttura dell'anidrite naturale su $(001)_0$.

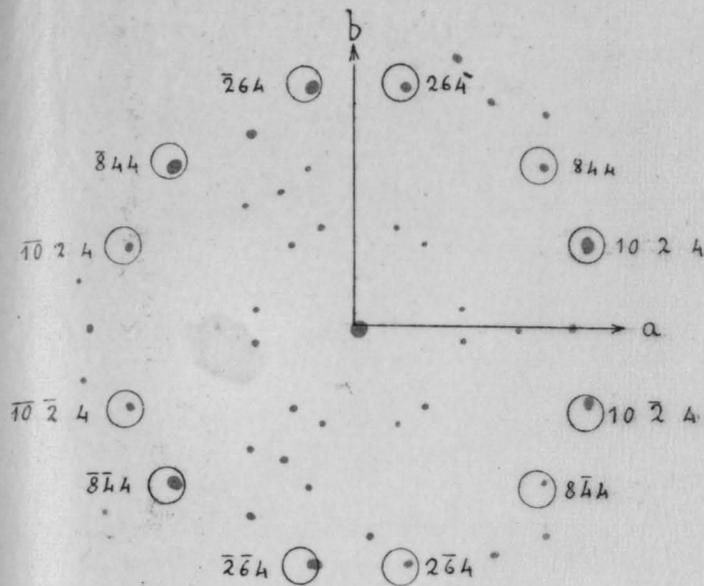


Fig. 1-bis.

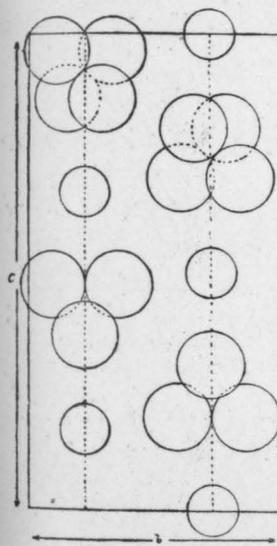


Fig. 2.

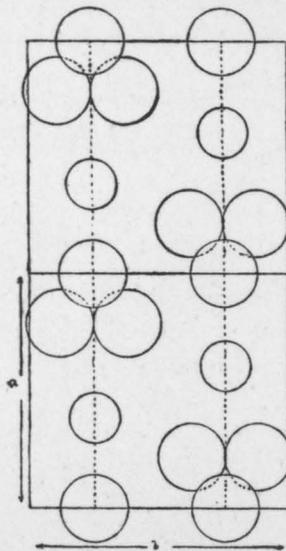


Fig. 3.

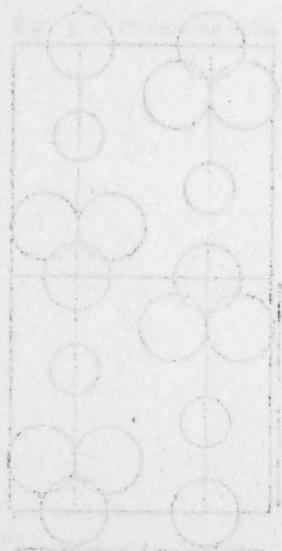


Fig. 2



Fig. 3

TAVOLA XIV.



3

	Anidrite naturale	Semidrato
a	6,22 Å	11,94 Å
b	6,96	6,83
c	6,97	12,70
Distanza Ca — O	2,42 — 2,56	2,34 — 2,60
Distanza S — O	1,56	1,49
Distanza Ca — S	3,10	3,17

Si nota infatti che nelle due celle elementari i lati b si corrispondono, mentre $\frac{c}{2}$ del semidrato è quasi uguale ad a dell'anidrite: inoltre, per le distanze Ca — O, S — Ca, S — O, si hanno nei due casi valori assai prossimi.

Confrontando le proiezioni della struttura dell'anidrite su (001) con quella su (100) del semidrato, le somiglianze appaiono ancora più strette, constatandosi in ambedue, l'esistenza di catene formate dall'alternarsi di atomi di calcio a gruppi SO_4 poste a distanza 3,480 Å nell'anidrite, e 3,415 Å nel semidrato (Tav. II figg. 2, 3). Mentre però la struttura dell'anidrite è data dal ripetersi, parallelamente a (001), di due strati formati da catene Ca — SO_4 , nel semidrato una catena Ca — SO_4 è sostituita con una di H_2O in strati alterni paralleli a (100).

Sotto questo punto di vista la struttura del semidrato è intermedia fra quella dell'anidrite e del gesso, essendo essa in quest'ultimo originata per ripetizione, parallelamente a $[\bar{1}01]$, di strati dovuti solo ad atomi di Ca e a gruppi SO_4 con altri dovuti solo ad H_2O .

Riassumendo, il solfato di calcio semidrato cristallizza nel sistema monoclino col rapporto assiale

$$a : b : c = 1,7438 : 1 : 1,8515 \quad \beta = 90^\circ 36'$$

Presenta una spiccata pseudosimmetria trigonale messa in evidenza dall'abito dei cristalli e dalla simmetria dello spettrogramma di Laue parallelo a [001]. Otticamente è positivo con angolo degli assi ottici assai piccolo di $2V = 13^\circ 54'$.

La cella elementare, a base centrata e contenente 12 molecole, ha le seguenti dimensioni:

$$a = 11,94 \text{ Å} \quad b = 6,83 \quad c = 12,70.$$

Dalla discussione della struttura si può concludere che nel solfato di calcio semidrato la disposizione degli atomi di calcio e dei gruppi SO_4 è assai prossima a quella voluta dalla simmetria trigonale. Come pseudo-gruppo spaziale può assumersi D_3^4 od il corrispondente enantiomorfo D_3^6 ; gruppo spaziale vero è C_3^1 .

La struttura è caratterizzata da un reticolo fondamentale dotato di notevole stabilità per gli stretti legami intercorrenti fra i tetraedri SO_4 e fra questi e gli atomi di calcio. In tale reticolo esistono dei canali, paralleli all'asse c della cella e limitati da sei catene contigue $\text{Ca} - \text{SO}_4$, entro ai quali è racchiusa l'acqua. La quale, essendo debolmente legata agli atomi di calcio, causa la distanza abbastanza grande che da essi la separa, può venire espulsa dal reticolo con una certa facilità senza turbare l'equilibrio dell'edificio cristallino.

Si spiega in tal modo non solo la facile disidratabilità del solfato di calcio semidrato ma anche il fatto che l'anidrite solubile deve avere una struttura simile a quella del semidrato. Inoltre la struttura trovata rende conto dell'abito pseudotrigonale presentato costantemente dai cristalli e della mancanza in essi di una perfetta sfaldatura.

Infine le distanze che intercorrono fra i singoli atomi sono in buon accordo con quelle trovate in altri composti analoghi — in particolare con quelle dell'anidrite naturale — e con i valori dei raggi ionici di V. M. Goldschmidt.

TABELLA IX.

Spettrogramma col röntgengoniometro di Weissenberg.
Spettro principale [100]. Cu_K

2φ in mm.	$\text{sen } \frac{\vartheta}{2}$ osservato	$\text{sen } \frac{\vartheta}{2}$ calcolato	$\eta_{okl} - \eta_{\bar{o}kl}$ osservato	$\eta_{okl} - \eta_{\bar{o}kl}$ calcolato	hkl
40,3	0,2232	0,2252	--	--	020
82,6	0,4551	0,4505	--	--	040
132,0	0,6730	0,6758	--	--	060
67,2	0,3624	0,3633	--	--	006
147,0	0,7309	0,7266	--	--	0·0·12
45,6	0,2517	0,2557	122,1	122,7	022
95,6	0,5090	0,5115	122,1		044
59,8	0,3277	0,3308	84,0	84,9	024
129,0	0,6597	0,6617	84,0		048
86,0	0,4622	0,4665	148,0	149,5	042
100,5	0,5323	0,5343	50,0	49,2	028
140,0	0,7058	0,7178	140,0	140,3	064
155,0	0,7615	0,7628	32,2	33,3	0·2·12

TABELLA X.

Spettrogramma col röntgenoniometro di Weissenberg.
Spettro principale [010] Cu_K

2 φ in mm.	sen $\frac{\vartheta}{2}$ osservato	sen $\frac{\vartheta}{2}$ calcolato	$\eta_{hol} - \eta_{hol}$ osservato	$\eta_{hol} - \eta_{hol}$ calcolato	hkl
23,1	0,1302	0,1287	—	—	200
46,8	0,2582	0,2575	—	—	400
71,8	0,3952	0,3864	—	—	600
96,8	0,5210	0,5151	—	—	800
123,6	0,6450	0,6439	—	—	10·0·0
156,0	0,7715	0,7727	—	—	12·0·0
198,5	0,9041	0,9011	—	—	14·0·0
67,1	0,3708	0,3633	—	—	006
143,0	0,7239	0,7266	—	—	0·0·12
49,0	0,2736	0,2743	124,0	124,5	204
102,2	0,5468	0,5487	124,0		408
68,8	0,3797	0,3855	141,0	141,4	206
155,6	0,7712	0,7710	140,8		4·0·12
50,4	0,2815	0,2845	—	50,8	402
106,0	0,5649	0,5692	—		804
64,0	0,3542	0,3536	—	87,1	404
99,0	0,5309	0,5304	—		606
138,8	0,7073	0,7071	—	150,0	808
92,6	0,5005	0,5013	150,0		151,5
117,8	0,6186	0,6191	—	156,2	2·0·10
147,0	0,7392	0,7391	—	160,2	2·0·12
81,9	0,4472	0,4454	—	109,1	406
73,8	0,4008	0,4054	36,0	35,2	602
83,7	0,4578	0,4560	—	64,4	604
118,0	0,6193	0,6197	—	103,5	608
98,4	0,5286	0,5291	26,0	26,7	802
134,0	0,6879	0,6879	—	41,7	10·0·4
166,0	0,8074	0,8058	—	74,5	10·0·8

TABELLA XI.

Spettrogramma col röntgenoniometro di Weissenberg.
Spettro principale [001]. Cu_K

2 φ in mm.	sen $\frac{\vartheta}{2}$ osservato	sen $\frac{\vartheta}{2}$ calcolato	$\eta_{hko} - \eta_{hko}$ osservato	$\eta_{hko} - \eta_{hko}$ calcolato	hkl
23,1	0,1282	0,1287	—	—	200
46,8	0,2582	0,2575	—	—	400
71,8	0,3902	0,3864	—	—	600
96,8	0,5147	0,5151	—	—	800
40,4	0,2238	0,2252	—	—	020
82,6	0,4451	0,4505	—	—	040
132,0	0,6724	0,6758	—	—	060
23,1	0,1282	0,1297	120,0	120,1	110
46,8	0,2582	0,2594	120,1		220
71,7	0,3890	0,3899	120,1	120,3	330
97,0	0,5158	0,5189	120,0		440
129,2	0,6475	0,6487	120,1	—	550
158,4	0,7740	0,7784	—		660
200,8	0,9008	0,9081	120,1	82,0	770
63,5	0,3472	0,3421	82,0		82,16
134,0	0,6807	0,6843	82,0	60,0	840
40,2	0,2226	0,2236	59,5		310
82,5	0,4447	0,4477	—	38,0	620
131,5	0,6702	0,6708	—		930
61,5	0,3369	0,3410	38,0	38,4	510
134,0	0,6802	0,6821	38,0		10·2·0
86,0	0,4621	0,4685	150,2	148,0	240
135,7	0,6860	0,6879	—	—	260
144,5	0,7223	0,7332	—	138,13	460
113,5	0,5913	0,5935	99,0	98,0	640
86,0	0,4620	0,4646	27,6	28,0	710
86,8	0,4661	0,4667	47,0	46,5	530
112,2	0,5866	0,5993	21,0	21,9	910
113,0	0,5894	0,5953	141,5	142,3	350
142,6	0,7149	0,7172	18,0	18,6	11·1·0
143,2	0,7173	0,7213	105,0	104,54	750

TABELLA XII.

*Spettrogramma col röntgengoniometro di Weissenberg.
Primo strato spettrale [001]. Cu_K*

ξ in mm.	α	sen $\frac{\theta}{2}$ osservato	sen $\frac{\theta}{2}$ calcolato	<i>hkl</i>
15,5	26°59'	0,2402	0,2332	021
31,8	54°07'	0,4573	0,4540	041
50,0	85°06'	0,6764	0,6785	061
17,5	29°58'	0,2633	0,2646	401
27,5	46°48'	0,3990	0,3911	601
7,0	11°55'	0,1200	0,1180	111
23,8	40°30'	0,3502	0,3492	131
17,5	29°48'	0,2633	0,2662	221
33,0	56°09'	0,4728	0,4724	241
51,0	86°48'	0,6873	0,6906	261
14,5	26°42'	0,2370	0,2316	311
27,0	45°59'	0,3936	0,3939	331
43,2	73°30'	0,5990	0,5985	351
63,3	107°42'	0,8067	0,8140	371
37,0	62°59'	0,5239	0,5224	441
54,8	93°16'	0,7267	0,7257	461
48,0	81°42'	0,6545	0,6515	551
23,8	40°30'	0,3502	0,3464	511
33,0	56°09'	0,4728	0,4706	531
68,0	115°45'	0,8458	0,8537	571
43,2	73°30'	0,5990	0,5965	641
60,0	102°06'	0,7771	0,7806	661
54,3	92°24'	0,7215	0,7239	751
76,9	130°54'	0,9082	0,9101	771
42,5	72°19'	0,5908	0,5934	911
50,0	85°06'	0,6764	0,6735	931

TABELLA XIII.

*Spettrogramma col röntgengoniometro Weissenberg.
Secondo strato spettrale [001] Cu_K*

ξ in mm.	α	sen $\frac{\theta}{2}$ osservato	sen $\frac{\theta}{2}$ calcolato	<i>hkl</i>
15,5	26°1'	0,2495	0,2557	022
31,9	54°20'	0,4660	0,4665	042
24,0	40°16'	0,3640	0,3640	132
18,0	30°12'	0,2851	0,2863	222
34,0	57°06'	0,4860	0,4839	242
15,7	26°20'	0,2560	0,2543	312
27,6	46°19'	0,4062	0,4076	332
17,54	29°56'	0,2819	0,2845	402
24,2	40°39'	0,3635	0,3629	422
37,2	63°15'	0,5300	0,5329	442
24,3	40°46'	0,3646	0,3619	512
33,5	56°13'	0,4800	0,4822	532
27,8	46°39'	0,4088	0,4056	602
32,1	54°35'	0,4680	0,4670	622
33,4	56°3'	0,4786	0,4801	712
37,8	63°24'	0,5318	0,5286	802

TABELLA XIV.

<i>hkl</i>	<i>K' K' l'</i>	Int.	<i>hkl</i>	<i>K' K' l'</i>	Int.	<i>hkl</i>	<i>K' K' l'</i>	Int.
200	10.0	<i>ff</i>	204	10.4	<i>ff</i>	132	13.2	<i>d</i>
400	20.0	<i>ff</i>	206	10.6	<i>m</i>	133	13.3	<i>d</i>
600	30.0	<i>d</i>	208	10.8	<i>m</i>	153	25.3	<i>d</i>
800	40.0	<i>d</i>	2·0·10	10.10	<i>m</i>	114	01.4	<i>f</i>
10·0·0	50.0	<i>d</i>	2·0·12	10.12	<i>m</i>	134	13.4	<i>m</i>
12·0·0	60.0	<i>dd</i>	401	20.1	<i>dd</i>	154	25.4	<i>m</i>
			402	20.2	<i>d</i>	222	02.2	<i>d</i>
020	12.0	<i>f</i>	404	20.4	<i>m</i>	224	02.4	<i>d</i>
040	24.0	<i>m</i>	406	20.6	<i>d</i>	242	14.2	<i>d</i>
060	36.0	<i>d</i>	408	20.8	<i>d</i>	261	26.1	<i>d</i>
			4·0·12	20.12	<i>d</i>	312	11.2	<i>d</i>
006	00.6	<i>f</i>	602	30.2	<i>d</i>	311	11.1	<i>dd</i>
0·0·12	00.12	<i>m</i>	604	30.4	<i>m</i>	331	03.1	<i>dd</i>
			606	30.6	<i>d</i>	332	03.2	<i>d</i>
			802	40.2	<i>d</i>	334	03.4	<i>f</i>
110	01.0	<i>f</i>	804	40.4	<i>d</i>	338	03.8	<i>d</i>
310	11.0	<i>f</i>	808	40.8	<i>d</i>	353	15.3	<i>dd</i>
330	03.0	<i>d</i>	10·0·4	50.4	<i>m</i>	422	12.2	<i>f</i>
350	15.0	<i>m</i>	10·0·8	50.8	<i>d</i>	424	12.4	<i>f</i>
510	21.0	<i>d</i>	12·0·4	60.4	<i>m</i>	441	04.1	<i>dd</i>
710	31.0	<i>m</i>				444	04.4	<i>m</i>
750	15.0	<i>d</i>	021	12.1	<i>dd</i>	428	12.8	<i>dd</i>
770	07.0	<i>d</i>	022	12.2	<i>f</i>	448	04.8	<i>f</i>
910	41.0	<i>d</i>	024	12.4	<i>dd</i>	512	21.2	<i>m</i>
9·13·0	2·13·0	<i>dd</i>	041	24.1	<i>dd</i>	513	21.3	<i>dd</i>
11·1·0	51.0	<i>d</i>	042	24.2	<i>dd</i>	514	21.4	<i>d</i>
			044	24.4	<i>d</i>	534	13.4	<i>d</i>
			048	24.8	<i>m</i>	554	05.4	<i>d</i>
220	02.0	<i>ff</i>	064	36.4	<i>f</i>	621	22.1	<i>d</i>
240	14.0	<i>f</i>				622	22.2	<i>d</i>
420	12.0	<i>d</i>				624	22.4	<i>dd</i>
440	04.0	<i>d</i>				712	31.2	<i>d</i>
460	16.0	<i>d</i>				734	23.4	<i>m</i>
620	22.0	<i>m</i>				824	32.4	<i>f</i>
640	14.0	<i>d</i>						
660	06.0	<i>dd</i>						
840	24.0	<i>d</i>						
10·2·0	42.0	<i>d</i>						

TABELLA XV.

Spettrogramma di polvere. Radiazione $Cu_{K\alpha}$.

N.	2 <i>p</i> in mm.	$\frac{\theta}{2}$	sen $\frac{\theta}{2}$ osservato	sen $\frac{\theta}{2}$ calcolato	<i>hkl</i> mono- clino	<i>K' K' l'</i> esagon.	Inten- sità
1	14,58	7°17'	0,1267	0,1287 0,1297	200 110	10.0	72
2	25,7	12°51'	0,2224	0,2252 0,2236	020 310	11.0	40
3	29,8	14°54'	0,2571	0,2575 0,2594	400 220	20.0	75,3
				0,2543 0,2557	312 022	11.2	
4	31,9	15°57'	0,2748	0,2743 0,2685	204 114	10.4	58,8
5	33,0	16°30'	0,2840	0,2845 0,2863	402 222	20.2	6
6	38,3	19°07'	0,3275	0,3308 0,3205	024 314	11.4	8
7	39,7	19°51'	0,3395	0,3410 0,3421 0,3440	510 420 130	21.0	9
8	41,0	20°30'	0,3502	0,3536 0,3550	404 224	20.4	<i>d</i>
9	42,4	21°12'	0,3616	0,3633 0,3640 0,3619 0,3629	006 132 512 422	21.2	<i>f</i>
10	45,3	22°45'	0,3867	0,3899 0,3862 0,3855 0,3858	330 600 206 116	30.0 10.6	<i>d</i>

Segue TABELLA XV.

N.	$2p$ in mm.	$\frac{\vartheta}{2}$	sen $\frac{\vartheta}{2}$ osservato	sen $\frac{\vartheta}{2}$ calcolato	hkl mono- clino	$h' k' l'$ esagon.	Inten- sità
11	47,7	23°51'	0,4043	$\left. \begin{array}{l} 0,4076 \\ 0,4012 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 332 \\ 602 \end{array} \right\}$	30.2	<i>d</i>
12	49,3	24°39'	0,4170	$\left. \begin{array}{l} 0,4179 \\ 0,4192 \\ 0,4208 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 514 \\ 424 \\ 134 \end{array} \right\}$	21.4	<i>m</i>
13	52,8	26°24'	0,4446	$\left. \begin{array}{l} 0,4505 \\ 0,4472 \\ 0,4454 \\ 0,4465 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 040 \\ 620 \\ 406 \\ 226 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 22.0 \\ 20.6 \end{array} \right\}$	<i>d</i>
14	54,1	27°3'	0,4547	$\left. \begin{array}{l} 0,4560 \\ 0,4584 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 604 \\ 334 \end{array} \right\}$	30.4	<i>d</i>
15	55,2	27°36'	0,4633	$\left. \begin{array}{l} 0,4685 \\ 0,4667 \\ 0,4664 \\ 0,4665 \\ 0,4670 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 240 \\ 530 \\ 710 \\ 042 \\ 622 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 13.0 \\ 22.2 \end{array} \right\}$	<i>d</i>
16	57,2	28°36'	0,4787	$\left. \begin{array}{l} 0,4684 \\ 0,4706 \\ 0,4724 \\ 0,4801 \\ 0,4822 \\ 0,4839 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 711 \\ 531 \\ 241 \\ 712 \\ 532 \\ 242 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} (13.1) \\ 13.2 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>
17	60,2	30°6'	0,5015	$\left. \begin{array}{l} 0,5151 \\ 0,5189 \\ 0,5115 \\ 0,5085 \\ 0,5013 \\ 0,5093 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 800 \\ 440 \\ 044 \\ 624 \\ 208 \\ 118 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 40.0 \\ 24.4 \\ 10.8 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>
18	63,0	31°30'	0,5227	$\left. \begin{array}{l} 0,5291 \\ 0,5329 \\ 0,5271 \\ 0,5239 \\ 0,5274 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 802 \\ 442 \\ 534 \\ 714 \\ 244 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 40.2 \\ 13.4 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>

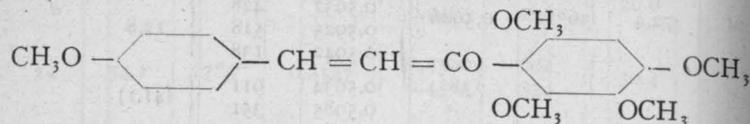
Segue TABELLA XV.

N.	$2p$ in mm.	$\frac{\vartheta}{2}$	sen $\frac{\vartheta}{2}$ osservato	sen $\frac{\vartheta}{2}$ calcolato	hkl mono- clino	$h' k' l'$ esagon.	Inten- sità
19	64,5	32°15'	0,5336	$\left. \begin{array}{l} 0,5343 \\ 0,5336 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 028 \\ 318 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 12.8 \\ 40.4 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>
20	69,2	34°36'	0,5678	$\left. \begin{array}{l} 0,5691 \\ 0,5726 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 804 \\ 444 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 14.0 \\ 12.8 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>
21	72,4	36°12'	0,5906	$\left. \begin{array}{l} 0,5935 \\ 0,5953 \\ 0,5903 \\ 0,5932 \\ 0,5925 \\ 0,5942 \\ 0,5934 \\ 0,5985 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 640 \\ 350 \\ 910 \\ 428 \\ 518 \\ 138 \\ 911 \\ 351 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 40.4 \\ (41.1) \end{array} \right\}$	<i>d</i>
22	76,6	38°18'	0,6197	$\left. \begin{array}{l} 0,6193 \\ 0,6191 \\ 0,6197 \\ 0,6214 \\ 0,6121 \\ 0,6132 \\ 0,6212 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \cdot 1 \cdot 10 \\ 2 \cdot 0 \cdot 10 \\ 608 \\ 338 \\ 824 \\ 734 \\ 154 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 11.10 \\ 30.8 \\ 32.4 \end{array} \right\}$	<i>d</i>
23	79,0	39°30'	0,6360	$\left. \begin{array}{l} 0,6437 \\ 0,6487 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 10 \cdot 0 \cdot 0 \\ 550 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 50.0 \\ 24.8 \end{array} \right\}$	<i>d</i>
24	83,9	41°57'	0,6684	$\left. \begin{array}{l} 0,6615 \\ 0,6593 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 048 \\ 628 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 24.8 \\ 36.0 \end{array} \right\}$	<i>dd</i>
25	85,5	42°45'	0,6788	$\left. \begin{array}{l} 0,6708 \\ 0,6758 \\ 0,6821 \\ 0,6843 \\ 0,6879 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 930 \\ 060 \\ 10 \cdot 2 \cdot 0 \\ 840 \\ 260 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 42.0 \end{array} \right\}$	<i>d</i>

G. MARTINEZ

Le due modificazioni del 4-2'-3'-4'-6'
penta-metossi-calcone. (*)

Il 4-2'-3'-4'-6' penta-metossi-calcone, ossia il composto la cui formula è:



fu preparato nel 1910 da Bargellini e Bini (1) che lo descrissero come una sostanza fusibile a 88°-90°.

Nel 1930 la sig.na Kuroda (2) nelle sue ricerche sulla costituzione della *cartamina*, ottenne il medesimo 4-2'-3'-4'-6' penta-metossi-calcone, ma lo descrisse come una sostanza fusibile a 111°-112°.

Per spiegare la differenza osservata nei punti di fusione di questa sostanza, Bargellini (3) l'ha preparata di nuovo per condensazione dell'aldeide anisica col 2-3-4-6 tetrametossi-acetofenone ed ha osservato che il prodotto che si forma, purificato accuratamente per cristallizzazione dall'alcool, fonde a 95°-96°. Questo calcone è però una forma labile che, riscaldata per qualche ora in stufa a 100°, si trasforma in una fase stabile che fonde a 111°-112°, come il calcone della Kuroda. La fase labile d'altra parte può anche prepararsi partendo da una soluzione alcoolica di calcone

(*) Istituto di Mineralogia della R. Università di Cagliari, 1932.
(1) BARGELLINI e BINI, «Gazz. Chim. Ital.», 41° (2) 12 (1911).
(2) KURODA, «J. Chem. Soc.», 1930, 765.
(3) BARGELLINI - in corso di stampa.

fusibile a 95°-96°, purchè in essa si trovi seminata un po' di sostanza fusibile a 111°-112°.

Le caratteristiche morfologiche delle due fasi possono abbastanza bene servire per una loro distinzione, perciò nella presente nota, dato che nessuno si è mai occupato dell'argomento, esporrò i risultati delle mie ricerche cristallografiche eseguite sul materiale preparato dal Bargellini e messo gentilmente a mia disposizione.

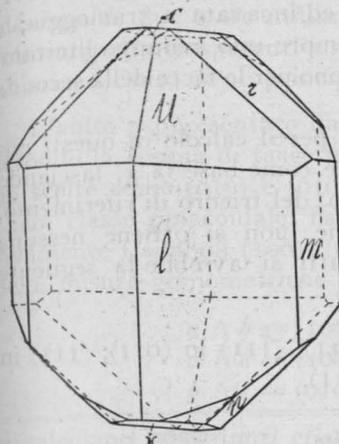


Fig. 1.

MODIFICAZIONE MONOCLINA (fase stabile, fusibile a 111°-112°). — I cristalli di questa modificazione hanno colore giallo citrino, sono trasparenti e dalle misure goniometriche risultano del sistema monoclinico. L'abito, salvo ben lievi variazioni, è rappresentato dalla fig. 1, dove anche le singole facce son disegnate in proporzione allo sviluppo che hanno nei cristalli. Queste facce si presentano sempre ben levigate e speculari e danno al goniometro delle ottime immagini.

Fissato il triedro di riferimento e la faccia fondamentale a partire dai valori:

$$\begin{aligned} (110) \wedge (010) &= 46^\circ 15' \\ (110) \wedge (111) &= 33^\circ 20' \\ (111) \wedge (010) &= 65^\circ 5' 30'' \end{aligned}$$

si ricavano le seguenti costanti:

$$a : b : c = 1,1267 : 1 : 0,83412, \quad \beta = 58^\circ 10' 5''$$

Da questa orientazione ne conseguono, per le forme osservate, i seguenti simboli: $l \{210\}$, $m \{110\}$, $c \{001\}$, $x \{\bar{1}01\}$, $u \{111\}$, $r \{011\}$, $n \{\bar{1}11\}$, $f \{211\}$.