

sono stati raccolti con un diffrattometro semiautomatico Wooster fino a $2\theta = 150^\circ$, integrando sul cerchio omega. Sono stati registrati in tal modo 3902 riflessi su 4398 presenti nella sfera limite del rame. La struttura è stata risolta mediante l'applicazione dei metodi diretti ed è stata raffinata anisotropicamente (salvo che per i 20 idrogeni indipendenti) fino ad un indice di discordanza $R = 0.030$ su 2300 riflessioni considerate osservate. Gli idrogeni sono stati localizzati su Fourier delle differenze e raffinati isotropicamente. La caratteristica principale della struttura cristallina della teruggite è data dalla presenza di polianioni isolati $\text{AsB}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_6$ costituiti da un tetraedro AsO_4 , quattro tetraedri $\text{BO}_3(\text{OH})$ e due triangoli $\text{BO}_2(\text{OH})$. L'insieme, considerando anche il tetraedro dell'arsenico, forma tre anelli a sei membri, essendo i tre tetraedri $\text{BO}_3(\text{OH})$ uniti insieme per un vertice, come trovato già nelle strutture cristalline della tunellite, macallisterite ed aksaite. I polianioni sono collegati fra loro dai due atomi di calcio indipendenti (coordinazione 8). Uno di questi, inoltre, forma delle catene Ca-O sviluppatasi nella direzione dell'asse c . Gli atomi di magnesio posti sui centri di simmetria non si legano direttamente ai polianioni in quanto si coordinano con sei molecole d'acqua a formare ottaedri molto regolari. Una fitta rete di legami a idrogeno assicura ulteriori collegamenti fra i polianioni e fra questi e l'ottaedro del magnesio.

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

FANFANI L., NUNZI A., ZANAZZI P. F., ZANZARI A. R.: *Struttura di una copiapite ferrica.*

Le copiapiti sono solfati basici idrati molto diffusi in natura, con formula generale $\text{X}(\text{OH})_2\text{R}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dove $\text{X} = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$, $\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ e $n = 20$. Appartengono al sistema triclino, gruppo spaziale $\text{P}\bar{1}$.

La sostituzione nella posizione X, sul centro di inversione all'origine della cella, di ioni bivalenti con trivalenti avviene secondo un meccanismo piuttosto interessante: l'equivalente di ossigeno legato a X è unitario, come dimostrato da numerose analisi chimiche su copiapiti di diversa provenienza, cioè il numero di ossidrilici nella cella resta costante; ciò significa che copiapiti contenenti Fe^{3+} o Al^{3+} nella posizione X devono avere questa posizione occupata statisticamente per 2/3. Di qui l'interesse per la struttura di una copiapite della California che alla analisi è risultata avere la formula $(\text{Fe}_{0.43}^{3+}\text{Al}_{0.23}^{3+}\text{Zn}_{0.03}^{2+})\text{Fe}_4^{3+}(\text{OH})_{2.01}(\text{SO}_4)_6 \cdot 18.79\text{H}_2\text{O}$, anche per il confronto con la struttura di una copiapite magnesifera recentemente determinata da Süssé (Z. Kristallogr. 135, 34, 1972).

La struttura, determinata con dati fotografici tridimensionali mediante la funzione di Patterson e il metodo di Fourier e raffinata anisotropicamente col metodo dei minimi quadrati fino ad un valore di $R = 0.074$, presenta tre caratteristiche principali: 1) la presenza di catene lungo la direzione $[101]$, costituite da gruppi di ottaedri di coordinazione intorno al ferro, legati a due a due tramite un vertice (ossidrilico) e due tetraedri SO_4 ; due gruppi adiacenti di due ottaedri e due tetraedri sono collegati tramite un terzo tetraedro; 2) all'origine della cella ci sono ottaedri isolati, cioè costituiti dallo ione centrale più 6 molecole di H_2O ; 3) sei molecole di acqua per cella non coordinate direttamente dai cationi e contribuenti alla formazione di un sistema di legami a idrogeno molto complesso. La struttura spiega alcune proprietà fisiche del minerale, quali la sfaldatura $\{010\}$, la possibilità delle più disparate sostituzioni nella posizione X, il fatto che il minerale possa parzialmente disidratarsi senza distruzione del reticolo.

Il confronto con la copiapite studiata da Süsse, mette in evidenza molte somiglianze, ma anche notevoli differenze: in particolare oltre a sensibili spostamenti di tutti gli atomi, è diverso l'orientamento dell'ottaedro all'origine e la posizione di una delle molecole di acqua non legate ai cationi: questo comporta sensibili differenze nel sistema di legami a idrogeno. Considerando il valore delle costanti reticolari determinate da Süsse, si può fare l'ipotesi che la copiapite studiata da quest'autore sia in realtà una pseudocopiapite, cioè quella varietà aberrante di copiapite già investigata da Ungemach nel 1935. Date le caratteristiche strutturali, copiapite e pseudocopiapite sarebbero da considerare due specie mineralogiche stereoisomericamente differenti, piuttosto che uno stesso minerale con proprietà fisiche diverse per le differenze nella composizione chimica: a sostegno dell'ipotesi c'è il fatto che nonostante il largo campo di variazione nella composizione delle copiapiti naturali, una variazione continua nelle costanti reticolari tra i valori trovati per le copiapiti e le pseudocopiapiti non è stata mai riportata in letteratura.

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

FERRARIS G., CATTI M.: *Sulle deviazioni dalla seconda regola di Pauling.*

E' noto che la seconda regola di Pauling, affermando l'equivalenza tra la valenza di un anione (cambiata di segno) e la somma p dei legami elettrostatici ricevuti dai cationi, è quasi esattamente valida solo per strutture ioniche stabili e che vari autori hanno proposto varianti per giustificarne le deviazioni. E' tuttavia sorprendente come sia possibile correlare le deviazioni dalla regola con caratteristiche cristallografiche come, per esempio, è stato