

e di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  il quale cristallizza nel gruppo spaziale  $\text{Pna}2_1$  con  $Z = 4$  e la seguente cella elementare

$$a = 7,613 \quad b = 7,903 \quad c = 7,380 \text{ \AA}.$$

Con un diffrattometro Philips (Università di Pavia) sono stati raccolti circa 1680 e 690 riflessi per il composto monoacido e biacido rispettivamente ( $\text{MoK}\alpha$ , integrazione  $\omega$ ). Entrambe le strutture sono state risolte mediante metodi diretti (MULTAN) ed affinate con il metodo dei minimi quadrati.

Gli atomi di idrogeno acido partecipano a legami idrogeno asimmetrici che sono medio-corti nel fosfato biacido e medi nel fosfato monoacido; la molecola di  $\text{H}_2\text{O}$  del primo composto è impegnata in legami idrogeno biforcuti piuttosto deboli.

Nel secondo composto invece le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  donano legami idrogeno medio-forti, ma solo una di esse ha un intorno nettamente tetraedrico; l'altra è coordinata da due atomi di sodio, secondo distanze normali, più un terzo a circa 3.18 Å. Questo è una conseguenza della situazione peculiare mostrata dai due atomi di sodio indipendenti: essi hanno infatti numero di coordinazione (6+1) e (5+1), intendendo con ciò che un settimo ed un sesto ossigeno hanno distanze  $\text{Na}-\text{O} > 3 \text{ \AA}$ ; il basso rapporto stechiometrico  $\text{O}/\text{Na}$  fa sì che i poliedri di coordinazione di Na abbiano lati in comune sia tra loro che con il tetraedro del fosforo. Nel fosfato biacido, infine, il sodio presenta una coordinazione ottaedrica ragionevolmente distorta.

(Il lavoro originale sarà pubblicato su «Acta Crystallographica»).

CATTI M., FERRARIS G., FRANCHINI-ANGELA M.: *Legame idrogeno nello stato cristallino. Struttura cristallina e pseudosimmetria di  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Matteuccite).*

La matteuccite è stata descritta nel 1952 da Carobbi e Cipriani quale prodotto delle fumarole vesuviane. Uno studio cristallografico-strutturale, eseguito su materiale sintetico nell'ambito di ricerche sul legame idrogeno, ha permesso di stabilire che la matteuccite cristallizza nel gruppo spaziale  $Cc$  con quattro molecole nella seguente cella elementare:

$$a = 7,815 \quad b = 7,819 \quad c = 8,022 \text{ \AA} \quad \beta = 117^\circ 29'.$$

Il reticolo ha una geometria pseudo-esagonale e, pertanto, sono presenti altre due celle ( $Ia$  e  $Cc$ ) con parametri assai vicini a quelli della cella adottata. Su un diffrattometro Philips (Università di Pavia) sono stati raccolti circa 600 riflessi indipendenti ( $\text{MoK}\alpha$ , integrazione  $\omega-2\theta$ ) i quali sono stati

utilizzati per risolvere la struttura mediante metodi diretti (MULTAN). La statistica delle intensità indicava un gruppo spaziale privo di centro di inversione, ma con la proiezione  $h0l$  «centrosimmetrica»; la risoluzione della struttura è stata pertanto tentata nei gruppi spaziali  $C2$  e  $Cc$  ottenendo, almeno per gli atomi pesanti, soluzioni attendibili per entrambi i casi. La soluzione reale è stata però ottenuta nel gruppo spaziale  $Cc$ . La pseudosimmetria è dovuta al fatto che solfo e sodio, e più grossolanamente gli ossigeni, occupano posizioni «speciali» che sono generabili, in prima approssimazione, mediante operazioni di entrambi i suddetti gruppi spaziali. L'atomo di idrogeno acido partecipa ad un legame idrogeno di lunghezza media; la molecola di  $H_2O$  ha un intorno tetraedrico e dona legami idrogeno medio-deboli. Tutti gli atomi di ossigeno sono coordinati dal sodio secondo ottaedri irregolari, che formano catene mettendo in comune il vertice occupato dalla molecola  $H_2O$ .

(Il lavoro originale sarà pubblicato su «Acta Crystallographica»).

COLELLA C., AIELLO R.: *Relazioni di fase fra cymrite sintetica e feldspato di bario esagonale.*

Gli Autori riportano il complesso delle condizioni sotto le quali è possibile sintetizzare, per trattamento idrotermale della caolinite in ambiente alcalino per idrossidi di bario e di litio, un termine equivalente ad un minerale poco diffuso in natura: la *cymrite* ( $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ ).

La caratterizzazione del termine sintetico attraverso la variazione delle costanti di cella in funzione della temperatura, ha posto in luce la presenza di una discontinuità nelle curve a temperature prossime a  $400^\circ C$ .

E' stato successivamente accertato, mediante analisi termiche e chimiche, che tale brusca variazione è attribuibile alla trasformazione di fase: *cymrite*  $\rightarrow$  feldspato di bario esagonale ( $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), a seguito della dipartita dell'acqua reticolare.

Prove di reidratazione sul feldspato di bario hanno inoltre mostrato che esso non ha tendenza a riprendere acqua, per cui la suddetta trasformazione è da ritenersi irreversibile.

Viene infine sottolineato l'interesse dell'ottenimento di feldspato di bario, molto raro in natura, per trattamento termico della *cymrite*, stante il suo possibile impiego nel campo dei refrattari tradizionali.

(Il lavoro originale sarà inviato per la pubblicazione al «Journal of American Ceramic Society»).