

SALE X: REVISIONE DEL GRUPPO SPAZIALE E INTEGRAZIONE DELLA FORMULA CHIMICA

FERNANDO SCORDARI, GRAZIA MILELLA

Dipartimento geominerologico dell'Università, piazza Umberto I, 70121 Bari

RIASSUNTO. — La formula chimica del sale X, determinata in questo lavoro, è: $(\text{H}_2\text{O}_{0,175}, \text{H}_2\text{O}_{0,405})_6 \text{Na}_{2,16} \text{H}_2\text{O}_{0,51} \text{H}_2\text{O}_{2,90} [\text{K}_2(\text{K}_{0,38}, \text{H}_2\text{O}_{0,02})_6 \text{Na}_2 \text{Fe}^{3+} \text{O}_2 (\text{SO}_4)_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$. Il sale X è trigonale, ha gruppo spaziale $\text{P}\bar{3}$, costanti reticolari $a = b = 9,621(3)$, $c = 17,888$ (Å), $Z = 1$ e densità misurata e calcolata rispettivamente $D_m = 2,40$, $D_x = 2,402$ Mg m^{-3} . Ripetendo l'evaporazione da soluzioni acquose contenenti K_2SO_4 (0,6 g), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (3,4 g) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (4,3 g) a $350 \pm 5^\circ \text{K}$, si possono ottenere composti a struttura e stechiometria differente. Su di un cristallo, avente $a = b = 9,643$ e $c = 18,018$ Å, è stata fatta una determinazione strutturale nel gruppo spaziale $\text{P}\bar{3}$ (SCORDARI, 1980), che ha portato ad una composizione chimica nella quale è stato introdotto un catione, chimicamente non definito e indicato con X, da cui il nome sale X per tale composto. Lo studio di un altro cristallo, formatosi nelle stesse condizioni e con cella elementare assai simile (confronta i parametri su riportati), ha permesso di chiarire che: a) il gruppo spaziale è $\text{P}\bar{3}$; b) il catione X è H_2O^+ ; c) la struttura precedentemente descritta rimane sostanzialmente immutata, pur essendo lievemente differente la composizione complessiva; d) i risultati strutturali confermano che può essere mantenuto il nome di sale X per tutti quei solfati caratterizzati da strati doppi ordinati di composizione $[\text{K}_2(\text{K}, \text{H}_2\text{O})_6 \text{Na}_2 \text{Fe}^{3+} \text{O}_2 (\text{SO}_4)_6 (\text{H}_2\text{O})_6]$, collegati fra loro da uno strato disordinato contenente quantità variabili di Na, H_2O , H_2O^+ . Il cristallo qui studiato, si è rivelato geminato e pertanto il raffinamento cristallografico presenta degli oggettivi limiti di accuratezza; tuttavia lo studio strutturale condotto su di esso, ha consentito di riesaminare la struttura del sale X precedentemente studiata (SCORDARI, 1980) e di dimostrare che le differenze cristallografiche riguardano essenzialmente lo strato disordinato. Infine la struttura del sale X proposta da SCORDARI (1980) è stata riconsiderata e nuovamente raffinata in $\text{P}\bar{3}$ anziché in $\text{P}3$, ottenendo così un modello cristallografico meglio definito per quanto concerne l'identificazione dello ione X e l'accertamento dell'assenza del Fe^{2+} .

respectively as $D_m = 2.40$ and $D_x = 2.402$ Mg m^{-3} . Repeating the evaporation from aqueous solutions containing K_2SO_4 (0,6 g), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (3,4 g) and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (4,3 g) a $350 \pm 5^\circ \text{K}$ compounds of different structure and stoichiometry may be obtained. A determination of the structure in the $\text{P}\bar{3}$ space group was carried out on a crystal having $a = b = 9.643$ and $c = 18.018$ Å (SCORDARI, 1980). This led to a chemical composition in which a cation was left undefined and indicated with X; hence the name Salt X for such a compound. The study of another crystal formed under the same conditions and with a rather similar elementary cell (compare parameters shown above) has permitted us to clarify that: a) the space group is $\text{P}\bar{3}$; b) the cation X is H_2O^+ ; c) the structure previously described remains substantially unchanged even though its overall chemical composition is slightly different; d) the structural results ensure that the name Salt X can be kept for all those sulphates characterized by ordered sandwich sheets of composition $[\text{K}_2(\text{K}, \text{H}_2\text{O})_6 \text{Na}_2 \text{Fe}^{3+} \text{O}_2 (\text{SO}_4)_6 (\text{H}_2\text{O})_6]$ linked together by a disordered layer containing variable quantities of Na, H_2O , H_2O^+ . Moreover, the crystal studied here was revealed to be twinned and thus the crystallographic refinement presents some difficulties for an accurate structural definition. However, the analysis carried out on this crystal has allowed us to re-examine the structure of the Salt X previously studied (SCORDARI, 1980) and to demonstrate that the crystallochemical differences essentially concern the disordered layer. Finally, the structure of Salt X proposed by SCORDARI (1980) has been re-considered and refined again into $\text{P}\bar{3}$ instead of into $\text{P}3$, thus obtaining a crystallochemical model which is more accurately defined as far as identification of ion X and proof of the absence of Fe^{2+} are concerned.

Introduzione

Operando nelle stesse condizioni chimico-fisiche (K_2SO_4 (0,6 g), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (3,4 g), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (4,3 g), $350^\circ \text{K} \pm 5^\circ$) si possono ottenere differenti prodotti di cristallizzazione. Tali prodotti sono: sale X (SCORDARI, 1980), $(\text{Na-K})\alpha$ -sale di Maus (SCORDARI, 1980 a) e un sale simile al sale X

ABSTRACT. — The chemical formula for Salt X, defined in this work is: $(\text{H}_2\text{O}_{0,175}, \text{H}_2\text{O}_{0,405})_6 \text{Na}_{2,16} \text{H}_2\text{O}_{0,51} \text{H}_2\text{O}_{2,90} [\text{K}_2(\text{K}_{0,38}, \text{H}_2\text{O}_{0,02})_6 \text{Na}_2 \text{Fe}^{3+} \text{O}_2 (\text{SO}_4)_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$. Salt X is rhombohedral, with space group $\text{P}\bar{3}$, constants lattice $a = b = 9.621(3)$, $c = 17.888(8)$ Å and density measured and calculated

ma con parametro c doppio (SCORDARI, 1977, 1983).

Il sale X è trigonale, ha gruppo spaziale $P\bar{3}$, parametri $a = b = 9,621(3)$, $c = 17,988(8)$ Å, $Z = 1$ e densità $D_m = 2,40$ e $D_x = 2,402$ Mg m⁻³. La sua struttura è già nota (SCORDARI, 1980): due strati sandwich di composizione (semplificata) $[\text{Na}_2\text{K}_2\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_2(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ includono uno strato di atomi disordinati (Na, H_3O^+ , H_2O). L'analisi strutturale non aveva permesso di caratterizzare completamente lo strato disordinato. Ad esempio, nella formula chimica appare un catione X^+ , chimicamente e strutturalmente non definito da cui è derivato il nome sale X.

Una decina di cristalli analizzati ai raggi X e un diffrattogramma hanno permesso di accertare una sostanziale analogia geometrica del nostro composto con il sale X precedentemente studiato (SCORDARI, 1980), ma hanno rivelato anche differenti intensità di diffrazione rispetto allo stesso sale. Ambedue i composti, quello studiato da SCORDARI (1980) e quello esaminato qui, pur essendo molto simili fra loro per struttura, chimica e parametri reticolari, reagiscono allo stato solido e a temperatura ambiente dando luogo a prodotti di reazione diversi. Infatti, il

primo si trasforma dopo circa 5 mesi in un sale avente a e b simili, ma c circa tre volte il corrispondente parametro del sale X; il secondo invece dopo circa 12 mesi si trasforma in ferrinatrinite (SCORDARI, 1983). Il presente lavoro ha lo scopo di completare e migliorare la formula chimica assegnata al sale X e di chiarire se esistono differenze cristallografiche tali da giustificare la successiva formazione di due prodotti strutturalmente assai diversi.

Parte sperimentale e raffinamento cristallografico

La completa definizione chimica del sale X venne impedita essenzialmente dalle difficoltà insorte durante la determinazione dello strato disordinato di atomi (Na, H_3O^+ , H_2O). Inoltre a causa della inaspettata trasformazione del sale X, non si potette accertare per via chimica la esigua presenza di Fe^{2+} . Per colmare queste lacune, è stata eseguita un'analisi chimica limitatamente ai cationi Na, K e Fe^{2+} , prima che il composto potesse trasformarsi in ferrinatrinite. Tale analisi è stata condotta per spettrometria di assorbimento atomico. Essa ha permesso di calcolare il rapporto atomico $\text{Na}/\text{K} = 0,98$, da

TABELLA 1

Parametri atomici posizionali e fattori termici isotropi per il sale X studiato qui

	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	occupancy					
Fe	0.4463(2)	[0.4463(1)]	0.1658(2)	[0.1656(1)]	0.7317(1)	[0.7313(0)]	1.12(4)	[1.13(1)]	1.0	[1.0]
S(1)	0.4121(4)	[0.4121(2)]	0.4045(4)	[0.4050(2)]	0.8433(2)	[0.8422(1)]	1.59(6)	[1.58(2)]	1.0	[1.0]
S(2)	0.4323(4)	[0.4324(2)]	0.4041(4)	[0.4039(2)]	0.6125(2)	[0.6121(1)]	1.26(6)	[1.26(2)]	1.0	[1.0]
K	1/3	[1/3]	2/3	[2/3]	0.7262(4)	[0.7251(2)]	3.09(13)	[3.05(5)]	1.0	[1.0]
Na(1)	1/3	[1/3]	2/3	[2/3]	0.5167(5)	[0.5168(2)]	2.00(18)	[1.82(7)]	1.0	[1.0]
Na(2)	0.1646(57)	[0.1658(31)]	0.4234(55)	[0.4248(32)]	0.9603(26)	[0.9633(13)]	3.04(78)	[2.75(52)]	0.15(2)	[0.12(1)]
Na(3)	0.4238	[0.4284]	0.1624	[0.1664]	0.9727	[0.9711]	2.26(51)	[2.59(20)]	0.21(1)	[0.23(1)]
H_3O^+	0.0	[0.0]	0.0	[0.0]	0.8578(42)	[0.8624(10)]	2.67(1.40)	[2.85(1.17)]	0.255(42)	[0.465(7)]
O(1)	2/3	[2/3]	1/3	[1/3]	0.7330(9)	[0.7311(4)]	1.44(28)	[1.38(11)]	1.0	[1.0]
O(2)	0.3374(12)	[0.3353(6)]	0.2470(12)	[0.2460(6)]	0.8246(6)	[0.8253(2)]	2.18(19)	[2.04(7)]	1.0	[1.0]
O(3)	0.3605(11)	[0.3609(5)]	0.2790(11)	[0.2792(5)]	0.6723(5)	[0.6723(2)]	1.51(16)	[1.97(6)]	1.0	[1.0]
O(4)	0.5914(12)	[0.5938(6)]	0.5271(12)	[0.5302(6)]	0.6393(5)	[0.6384(3)]	2.20(19)	[2.26(8)]	1.0	[1.0]
O(5)	0.5400(13)	[0.5372(6)]	0.5300(13)	[0.5275(6)]	0.7939(6)	[0.7929(2)]	2.32(20)	[2.23(8)]	1.0	[1.0]
$\text{O}_w(6)$	0.7807(14)	[0.7816(6)]	0.8004(14)	[0.7995(6)]	0.7315(6)	[0.7307(3)]	2.88(21)	[2.63(9)]	1.0	[1.0]
O(7)	0.3327(12)	[0.3296(5)]	0.4761(12)	[0.4733(5)]	0.6041(5)	[0.6036(2)]	1.97(19)	[1.90(7)]	1.0	[1.0]
O(8)	0.5522(13)	[0.5531(6)]	0.6694(13)	[0.6685(6)]	0.4553(6)	[0.4555(3)]	2.75(21)	[2.52(8)]	1.0	[1.0]
O(9)	0.2619(14)	[0.2631(7)]	0.4023(13)	[0.4037(7)]	0.9269(6)	[0.9260(3)]	2.92(22)	[2.95(10)]	1.0	[1.0]
O(10)	0.5473	[0.5419(7)]	0.5648	[0.5566(7)]	0.0793	[0.0817(3)]	4.16(27)	[3.58(11)]	1.0	[1.0]
$\text{O}_w(11)$	1/3	[1/3]	2/3	[2/3]	0.9902	[0.9837(9)]	5.00(67)	[5.00(43)]	0.58(5)	[0.65(2)]
$\text{O}_w(12)$	0.0200(65)	[0.0175(53)]	0.1761(69)	[0.1899(53)]	0.9272(29)	[0.9327(23)]	5.17(31)	[4.70(54)]	0.29(3)	[0.20(1)]
P	0.1890(10)	[0.1857(4)]	0.1706(10)	[0.1698(4)]	0.4321(4)	[0.4319(2)]	2.68(16)	[2.55(6)]	1.0	[1.0]
Q	0.2709(40)	[0.2696(21)]	0.2528(41)	[0.2543(22)]	0.0505(16)	[0.0524(9)]	5.70(59)	[5.34(37)]	0.53(3)	[0.66(2)]

Fra parentesi quadra sono riportati i valori relativi al sale X studiato da SCORDARI (1980), dopo il raffinamento nel g. sp. $P\bar{3}$. In parentesi tonda sono date le deviazioni standard.

cui si è dedotto il seguente contenuto alcalino per unità di formula: $\text{Na} + \text{K} = 8,45$. La differenza tra le 10 cariche monovalenti positive teoriche e le 8,45 sperimentali è stata assunta come idronio. Un test eseguito per mezzo di α : α' dipiridile non ha dato alcuna indicazione sulla presenza del Fe^{2+} . La densità sperimentale è stata determinata sullo stesso cristallo usato per la raccolta dei dati col metodo dei liquidi pesanti ($D_m = 2,40$, in ottimo accordo con $D_x = 2,402 \text{ Mg m}^{-3}$).

Per la misura della intensità di diffrazione è stato scelto un tozzo cristallo esagonale avente dimensioni $0,33 \times 0,33 \times 0,12 \text{ mm}$. Sono stati misurati 2054 riflessi indi-

pendenti ($\text{MoK}\alpha$) con un diffrattometro automatico per cristallo singolo Philips PW 1100 sino a $\vartheta = 25^\circ$. Di essi 868 con $(I - 2\sqrt{I}) < B$ sono stati considerati non osservati (I è l'intensità in impulsi/s misurata nel massimo del riflesso; B è la media di due misure del fondo conteggiate ciascuna per 10 s). Le intensità sono state corrette per il fattore di Lorentz e polarizzazione, ma non per l'assorbimento $\mu R_{\text{max}} = 0,4$. Inizialmente sono state utilizzate le posizioni atomiche riportate nel lavoro di SCORDARI (1980), usando sia il gruppo spaziale $\text{P}\bar{3}$ che $\text{P}\bar{3}$. Le difficoltà incontrate, usando il gruppo spaziale $\text{P}\bar{3}$, sono state del tutto simili a quelle sperimentate durante la pre-

TABELLA 2

Distanze (Å) e angoli di legame ($^\circ$) in accordo con i parametri atomici riportati in Tab. 1

Fe-O(1)	1,918(2)	[1,922(1)]	O(1)-Fe-O(2)	92,2(5)	[93,3(2)]
Fe-O(2)	2,00(1)	[2,023(5)]	O(1)-Fe-O(3)	97,7(4)	[97,2(2)]
Fe-O(3)	1,98(9)	[1,978(5)]	O(1)-Fe-O(4,1)	93,6(5)	[93,6(2)]
Fe-O(4,1) [§]	2,01(1)	[2,011(5)]	O(1)-Fe-O(5,1)	97,6(5)	[97,6(2)]
Fe-O(5,1)	1,97(1)	[1,983(5)]	O(1)-Fe-O _w (6,1)	179,2(1,0)	[179,0(8)]
Fe-O _w (6,1)	2,14(1)	[2,135(6)]	O(2)-Fe-O(3)	89,6(4)	[89,4(2)]
S(1)-O(2)	1,49(1)	[1,490(6)]	O(2)-Fe-O(4,1)	174,1(4)	[173,1(2)]
S(1)-O(5)	1,51(1)	[1,488(5)]	O(2)-Fe-O(5,1)	87,8(5)	[88,3(2)]
S(1)-O(9)	1,47(1)	[1,459(7)]	O(2)-Fe-O _w (6,1)	87,0(5)	[86,5(2)]
S(1)-O(10,3)	1,44	[1,431(6)]	O(3)-Fe-O(4,1)	90,5(4)	[90,2(2)]
S(2)-O(3)	1,50(1)	[1,506(5)]	O(3)-Fe-O(5,1)	164,5(5)	[165,1(2)]
S(2)-O(4)	1,47(1)	[1,495(6)]	O(3)-Fe-O _w (6,1)	82,2(5)	[81,9(2)]
S(2)-O(7)	1,44(1)	[1,454(6)]	O(4,1)-Fe-O(5,1)	90,5(5)	[90,4(2)]
S(2)-O(8,3)	1,46(1)	[1,445(5)]	O(4,1)-Fe-O _w (6,1)	87,2(5)	[86,6(2)]
E-O(7)x ₃	2,86(1)	[2,864(5)]	O(5,1)-Fe-O _w (6,1)	82,5(5)	[83,3(2)]
E-O(9)x ₃	2,91(1)	[2,912(6)]	O(2)-S(1)-O(5)	107,8(7)	[108,8(3)]
Na(1)-O(7)x ₃	2,41(1)	[2,420(6)]	O(2)-S(1)-O(9)	110,4(7)	[110,5(3)]
Na(1)-O(8)x ₃	2,37(1)	[2,382(6)]	O(2)-S(1)-O(10,3)	107,9(6)	[108,8(4)]
Na(2)-O(9)	2,62(5)	[2,690(28)]	O(5)-S(1)-O(9)	107,2(7)	[107,0(3)]
Na(2)-O(10,2)*	2,66	[2,692(28)]	O(5)-S(1)-O(10,3)	112,2(6)	[110,0(4)]
Na(2)-O(10,3)	2,81	[2,852(31)]	O(9)-S(1)-O(10,3)	111,3(6)	[111,8(4)]
Na(2)-O(10,5)*	2,66	[2,633(31)]	O(3)-S(2)-O(4)	106,7(6)	[107,3(3)]
Na(2)-O(11)	2,11	[2,108(28)]	O(3)-S(2)-O(7)	108,0(6)	[107,3(3)]
Na(2)-O _w (12)	2,17(9)	[2,067(60)]	O(3)-S(2)-O(8,3)	109,2(7)	[109,7(3)]
Na(2)-Q [±]	2,84(6)	[2,815(28)]	O(4)-S(2)-O(7)	108,8(7)	[109,3(3)]
Na(3)-O(2)	2,84	[2,801]	O(4)-S(2)-O(8,3)	110,3(7)	[110,3(3)]
Na(3)-O(10,1)*	2,62	[2,702]	O(7)-S(2)-O(8,3)	113,5(7)	[112,8(3)]
Na(3)-O(10,3)	2,67	[2,712]	O(7)-Na(1)-O(7,1)	82,1(5)	[82,7(2)]
Na(3)-O(10,4)	2,56	[2,527]	O(7)-Na(1)-O(8)	88,7(4)	[88,6(2)]
Na(3)-O(11,3)*	2,25	[2,198]	O(7)-Na(1)-O(8,1)	167,2(6)	[167,3(3)]
Na(3)-O _w (12,2)*	2,42	[2,318]	O(7)-Na(1)-O(8,2)	87,8(4)	[87,0(2)]
Na(3)-O _w (12,4)*	2,96	[2,907]	O(8)-Na(1)-O(8,1)	100,0(5)	[100,2(2)]
H ₃ O ⁺ -O _w (6,2)x ₃	3,04(6)	[3,057(19)]			
H ₃ O ⁺ -Q(5)x ₃	3,02(5)	[3,021(24)]			
P-O(4)x ₂	2,99(1)	[2,993(5)]			
P-O _w (6,3)	2,96(1)	[2,947(6)]			
P-O(3,5)	3,13(1)	[3,133(6)]			
P-O(4,3)	2,91(1)	[2,895(7)]			
P-O(7,4)	2,98(1)	[2,972(7)]			
P-O(8,2)	3,09(2)	[3,106(7)]			
P-O(8,3)	2,98(1)	[2,995(7)]			
Q-O(4)*x ₂	3,11(5)	[3,16(3)]			
Q-O(2,5)*	3,15(4)	[3,10(2)]			
Q-O(9,4)*	3,00(4)	[3,02(2)]			
Q-O(10)	2,89	[2,83(2)]			
Q-O(10,3)*	2,92	[3,03(2)]			

§ = il secondo numero in parentesi è il codice di simmetria in accordo con le Tabelle Internazionali di simmetria; * indica atomi delle celle adiacenti; + questi ossigeni possono essere sostituiti parzialmente o completamente da Q[±] nel poliedro di coordinazione di Na(3); in tal caso le distanze Na(3)-Q[±] sono: 2,48(5) e 2,55(2).

cedente analisi (SCORDARI, 1980). Perciò nella fase finale si è deciso di raffinare la struttura in $\text{P}\bar{3}$. Questo gruppo infatti, oltre a

dare migliori risultati: per quanto concerneva la geometria del modello strutturale, permetteva di ottenere quantità di Na e K in miglior accordo con le indicazioni delle analisi chimiche. L'indice di disaccordo, calcolato con tutti gli atomi ad eccezione dell'idrogeno, convergeva al valore $R = 0,12$. A questo punto, in accordo con BRITTON (1971), sono stati fatti due test con l'intento di provare che il cristallo qui esaminato era geminato per meroedria. Prima è stato assunto un asse binario di geminazione parallelo a $[0001]$ e successivamente a $[11\bar{2}0]$. I due test hanno provato la correttezza della 1^a legge di geminazione, indicando solo per essa un valore $\alpha = 0,07$ (α è la frazione volumetrica dell'individuo più piccolo che concorre alla formazione del cristallo geminato). Successivamente sono state apportate le opportune correzioni sia a I_{hkl} che a $I_{h\bar{k}l}$, trascurando quelle combinazioni in cui una delle intensità non era stata considerata osservata. Questa correzione, mantenendo fissi i parametri x , y e z per Na(3) e O(10), e z per O_w(11), ha abbassato il fattore di discordanza a $R = 0,097$. I risultati dell'analisi strutturale sono in accordo con i dati chimici e con il valore della densità misurata.

Sulla scorta di questi risultati strutturali, sono state nuovamente raffinate nel gruppo spaziale $P\bar{3}$, anziché $P3$, le posizioni atomiche riportate nel lavoro di SCORDARI (1980). Ciò ha portato ad un miglioramento del valore di R che, da 0,086 è passato a 0,072, e ha permesso il raffinamento di alcuni parametri precedentemente non raffinati.

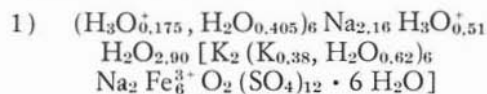
In tabella 1 sono messe a confronto le posizioni atomiche del sale X studiato qui e di quello studiato da SCORDARI (1980) dopo il nuovo raffinamento nel gruppo spaziale $P\bar{3}$; in tabella 2 il confronto invece riguarda le distanze e gli angoli di legame.

Discussione

Lo strato sandwich include un sito ad occupanza piena indicato con P nelle tabelle 1 e 2, nel quale trovano posto K e H₂O. Poiché la sua composizione chimica $[K_2(K_{0,38}, H_2O_{0,62})_6 Na_2 Fe_3^+ O_2 (SO_4)_{12} (H_2O)_6]$ e le sue caratteristiche strutturali sono simili a quelle dello stesso strato riportato nel lavoro di SCORDARI (1980), il lettore è rinviato ad

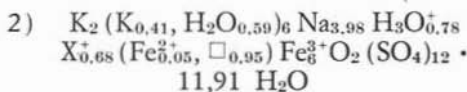
esso per la descrizione topologica. Tra due strati sandwich, oltre ai siti occupati parzialmente da Na e H₃O⁺, vi è un altro sito ad occupanza incompleta che è condiviso da H₃O⁺ e H₂O; nelle tabelle esso è stato indicato con Q . I due siti P e Q sono comuni a due altre strutture caratterizzate da un analogo strato sandwich, recentemente determinato (SCORDARI, 1981 b; SCORDARI e MILELLA, 1983).

La formula chimica risultante da dati chimici e strutturali è:

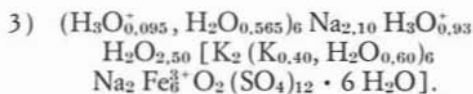


Gli atomi compresi tra due strati sandwich sono al di fuori della parentesi quadra.

La formula precedentemente proposta per il sale X (SCORDARI, 1980):



opportunamente riaggiustata e modificata alla luce delle indicazioni chimiche e del raffinamento strutturale in $P\bar{3}$, diviene:



Paragonando le formule 2) e 3) si nota che i cationi mancanti, indicati con X^+ , sono costituiti essenzialmente da H₃O⁺. D'altra parte se paragoniamo le formule 1) e 3), derivate da due analisi strutturali indipendenti, esse confermano un sostanziale accordo tra i due composti. Le modeste differenze, che peraltro riguardano il solo strato disordinato, non sembrano tali da spiegare le differenti reazioni allo stato solido cui i due composti danno luogo. Le cause del dissimile comportamento sono da ricercare invece nella presenza o meno di fenomeni di geminazione. Infatti nel sale X analizzato da SCORDARI (1980) non sono stati trovati cristalli geminati per meroedria, che al contrario sono stati individuati nel composto qui analizzato. L'analisi più approfondita di come la presenza del geminato riesca ad influenzare il corso della reazione allo stato solido nel sale X è demandata ad un altro lavoro (SCORDARI, 1983).

REFERENCES

- BRITTON D. (1972) - *Estimation of twinning parameter for twins with exactly superimposed reciprocal lattices*. Acta Cryst., A 28, 296-297.
- SCORDARI F. (1977) - *The metavoltine problem: metavoltine from Madeni Zakh and Chuquimata, and a related artificial compound*. Min. Mg., 41, 371-374.
- SCORDARI F. (1980) - *The structure of $K_x(K_{0.11}, H_2O_{0.29})_6 Na_{1.98} H_2O_{0.78} X_{0.69} (Fe_{0.05}^{2+}, \square_{0.95}) Fe_6^{2+} O_2 (SO_4)_{12} \cdot 11.91 H_2O$: a compound related to metavoltine and α -Maus's Salt*. Acta Cryst., B 36, 1733-1738.
- SCORDARI F. (1981 a) - *Crystal chemical implications on some alkali hydrated sulphates*. Tschermaks. Min. Petr. Mitt., 28, 207-222.
- SCORDARI F. (1981 b) - *The structure of $K_x(K_{0.113}, H_2O_{0.667})_6 Na_x (Na_{0.28}, H_2O_{0.12}, H_2O_{0.50})_6 Fe_6^{2+} O_2 (SO_4)_{12} \cdot 6 H_2O$ and its relationship with the parent compound*. Acta Cryst., B 37, 312-317.
- SCORDARI F. (1983) - *Solid-state reactions in « salt X »*. Z. Krist., 163, 31-41.
- SCORDARI F. & MILELLA G. (1983) - *Structure and twinning in $(Na_{0.12}, H_2O_{0.28}, H_2O_{0.50})_6 (Na_{0.12}, H_2O_{0.88}) [K_x(K_{0.113}, H_2O_{0.667})_6 Na_x Fe_6^{2+} O_2 (SO_4)_{12} \cdot 6 H_2O]$* . Acta Cryst., C39, 1491-1493.