

Mineralogia. — *Bonattite: un nuovo minerale di alterazione del giacimento elbano di Capo Calamita* (*). Nota di CARLO L. GARAVELLI, presentata (**) dal Socio G. CAROBBI.

Nel presente lavoro vengono espone alcune ricerche su di un campione minerale, raccolto nel giacimento di Capo Calamita nell'isola d'Elba, nel quale è stato possibile dimostrare la presenza, come costituente fondamentale, del solfato di rame triidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, accompagnato da piccole quantità di calcantite.

Già nel 1870 il grande Arcangelo Scacchi [1] pubblicò uno studio cristallografico di questo sale, da lui preparato artificialmente. Il composto risultò appartenere alla classe monoclina domatica, con costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,4321 : 1 : 0,5523 \quad ; \quad \beta = 96^\circ 25'$$

Questi valori si trovano riportati nella *Chemische Krystallographie* di P. Groth [2]. Successivamente, dopo numerosi lavori al riguardo, E. Pohnjak e G. Tunell [3] riscontrarono definitivamente questo sale come una fase stabile nel sistema $\text{CuO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, e ne delimitarono il campo di stabilità. Non mi risulta tuttavia che questo composto sia stato finora riscontrato in natura.

Il materiale descritto nel presente studio venne raccolto nella zona superiore del giacimento ferrifero di Capo Calamita, al cantiere «Macei», in prossimità dello sbocco di una sorgente acida proveniente da una vecchia galleria ormai crollata e completamente ostruita. Queste acque derivano dall'ossidazione di pirite e solfuri di rame, e sono fortemente acide per H_2SO_4 libero. Esse hanno determinato intorno alla sorgente la deposizione di copiose quantità di solfati di rame, magnesio e ferro bivalente.

L'esemplare qui in particolare descritto formava una crosta di pochi centimetri di spessore impiantata su di un blocco di skarn ad hedenbergite profondamente alterato. Queste incrostazioni sono di un bel colore ceruleo chiaro caratteristico, opache e prive di qualsiasi lucentezza; esse appaiono formate da un aggregato criptocristallino e mostrano una compattezza notevole. Al microscopio binoculare il materiale appare completamente omogeneo, e nemmeno con i maggiori ingrandimenti si riesce a porre in evidenza qualche cristallo di forma definita.

Al microscopio mineralogico, il minerale si risolve in un aggregato di minutissimi cristalli di forma indistinta, incolori, senza pleocroismo apprezzabile, e dotati di potere rifrangente piuttosto elevato. Anche con ingrandimenti molto forti il materiale conserva il suo aspetto omogeneo: possono

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, Centro di studio per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1957.

se mai o
zione di
tali gran
e roentge
L'est
logiche in
goli, pian
indici di r
di olio di
di un indic
Le minute
medio nett
Da mis
bromuro d
Poiché
zione del m
costanti fis
 $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Per
buon accor
appare dal

de
in
in
in

Il val
i valori d

Sono st
il rame è sta
a 280°C ; r
lata second
casi, il mag
T; il radical
tutto come
rimetrica.

Data l
zione fra l'
derata com
state comu
tazione del
restava pr
zione di H
l'acqua di
Fisher var
tore emp

Mineralogia. — *Bonattite: un nuovo minerale di alterazione del giacimento elbano di Capo Calamita* (*). Nota di CARLO L. GARAVELLI, presentata (**) dal Socio G. CAROBBI.

Nel presente lavoro vengono espone alcune ricerche su di un campione minerale, raccolto nel giacimento di Capo Calamita nell'isola d'Elba, nel quale è stato possibile dimostrare la presenza, come costituente fondamentale, del solfato di rame triidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, accompagnato da piccole quantità di calcantite.

Già nel 1870 il grande Arcangelo Scacchi [1] pubblicò uno studio cristallografico di questo sale, da lui preparato artificialmente. Il composto risultò appartenere alla classe monoclinica domatica, con costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,4321 : 1 : 0,5523 \quad ; \quad \beta = 96^\circ 25'$$

Questi valori si trovano riportati nella *Chemische Krystallographie* di P. Groth [2]. Successivamente, dopo numerosi lavori al riguardo, E. Ponsjak e G. Tunell [3] riscontrarono definitivamente questo sale come una fase stabile nel sistema $\text{CuO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, e ne delimitarono il campo di stabilità. Non mi risulta tuttavia che questo composto sia stato finora riscontrato in natura.

Il materiale descritto nel presente studio venne raccolto nella zona superiore del giacimento ferrifero di Capo Calamita, al cantiere «Macei», in prossimità dello sbocco di una sorgente acida proveniente da una vecchia galleria ormai crollata e completamente ostruita. Queste acque derivano dall'ossidazione di pirite e solfuri di rame, e sono fortemente acide per H_2SO_4 libero. Esse hanno determinato intorno alla sorgente la deposizione di copiose quantità di solfati di rame, magnesio e ferro bivalente.

L'esemplare qui in particolare descritto formava una crosta di pochi centimetri di spessore impiantata su di un blocco di skarn ad hedenbergite profondamente alterato. Queste incrostazioni sono di un bel colore ceruleo chiaro caratteristico, opache e prive di qualsiasi lucentezza; esse appaiono formate da un aggregato criptocristallino e mostrano una compattezza notevole. Al microscopio binoculare il materiale appare completamente omogeneo, e nemmeno con i maggiori ingrandimenti si riesce a porre in evidenza qualche cristallo di forma definita.

Al microscopio mineralogico, il minerale si risolve in un aggregato di minutissimi cristalli di forma indistinta, incolori, senza pleocroismo apprezzabile, e dotati di potere rifrangente piuttosto elevato. Anche con ingrandimenti molto forti il materiale conserva il suo aspetto omogeneo: possono

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, Centro di studio per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1957.

se mai
zione di
tali gran
e roentg

L'es
logiche i
goli, pia
indici di
di olio d
di un inc
Le minu
medio ne

Da r
bromuro

Poic
zione del
costanti
 $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
buon acc
appare d

Il v
i valori

Sono
il rame è s
a 280°C ;
lata second
casi, il ma
T; il radica
tutto come
rimetrica.

Data
zione fra l'
derata com
state comu
tazione del
restava pra
zione di H
l'acqua di
Fisher var
tore empir

se mai distinguersi alcune granulazioni ancora più minute, con polarizzazione di aggregato e potere rifrangente nettamente minore. È probabile che tali granulazioni siano da riferirsi alla calcantite, che le indagini chimiche e roentgenografiche hanno mostrato presente in piccola quantità.

L'estrema piccolezza dei cristalli e l'assenza di caratteristiche morfologiche individuabili, hanno impedito non solo ogni identificazione di angoli, piani di sfaldatura, ecc., ma anche una determinazione esatta degli indici di rifrazione. È stata possibile soltanto, per immersione in miscele di olio di vaselina, olio di cannella e monobromonaftalina, la valutazione di un indice di rifrazione medio, che è risultato compreso fra 1,578 ed 1,601. Le minute granulazioni cui si è accennato presentavano invece un indice medio nettamente inferiore ad 1,578.

Da misure ripetute della densità (per immersione in una miscela di tetrabromuro di acetilene e xilolo) ho ottenuto il valore di $2,62 \pm 0,06$ a 25°C .

Poiché i saggi chimici preliminari avevano mostrato che la composizione del minerale era quella di un solfato idrato di rame, questi valori delle costanti fisiche hanno mostrato trattarsi con ogni probabilità del sale $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Per questa sostanza si desumono infatti, dalla letteratura, valori in buon accordo con quelli trovati per il minerale di Capo Calamita, come appare dal seguente prospetto:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	minerale in esame
densità	2,663	$2,62 \pm 0,06$
indice α	1,554	
indice β	1,577	indice medio 1,589.
indice γ	1,618	

Il valore della densità è tratto dal lavoro di T. G. Thorpe e J. I. Watts [4]; i valori degli indici di rifrazione dal trattato di A. N. Winchell [5].

Sono state eseguite due analisi chimiche del materiale in esame. Nella prima di esse, il rame è stato dosato per via elettrolitica e l'acqua come perdita in peso dopo riscaldamento a 280°C ; nella seconda il rame è stato titolato iodometricamente, e l'acqua è stata titolata secondo Karl Fisher, con rivelazione potenziometrica del punto finale. In entrambi i casi, il magnesio è stato titolato mediante complessone III in presenza di nero eriocromo T; il radicale solforico è stato pesato come BaSO_4 ; ed il ferro pesato come Fe_2O_3 e considerato tutto come bivalente. Le tracce minime di manganese sono state apprezzate per via colorimetrica.

Data la particolare natura del sale idrato analizzato, non è stata possibile una distinzione fra l'acqua di costituzione e la semplice umidità, e pertanto tutta l'acqua è stata considerata come essenziale, come d'altronde è lecito, data la composizione del materiale. Sono state comunque osservate le necessarie precauzioni onde impedire che le condizioni di idratazione del composto potessero variare col tempo, e mi sono accertato che la composizione restava praticamente costante a distanza di vari mesi. Per quanto concerne la determinazione di H_2O secondo Karl Fisher, ho potuto constatare che, nel caso di determinazioni dell'acqua di cristallizzazione di sali metallici, l'equivalenza apparente fra acqua e reattivo di Fisher varia in modo sensibile con la natura del catione. È stato pertanto adottato un fattore empirico, ottenuto mediante alcune determinazioni su $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

TABELLA I.

CuSO ₄ ·H ₂ O		CuSO ₄ ·3H ₂ O		CuSO ₄ ·5H ₂ O		Minerale di Capo Calamita	
<i>d</i>	1/1 ₀	<i>d</i>	1/1 ₀	<i>d</i>	1/1 ₀	<i>d</i>	1/1 ₀
4,85	47	5,10	68	10,5	8	5,09	65
4,79	65	4,85	30	6,11	8	4,83	33
4,73	47	4,72	26	5,77	27	4,69	18
3,71	9	4,42	100	5,72	27	4,40	100
3,62	12	3,96	44	5,46	100	3,96	37
3,43	100	3,69	16	5,21	16	3,69	9
3,37	85	3,65	52	5,13	16	3,65	54
3,19	32	3,43	48	4,83	5	3,42	50
3,13	79	3,29	10	4,71	63	3,28	9
2,582	12	3,25	64	4,66	60	3,24	67
2,515	15	3,18	40	4,28	15	3,18	35
2,480	41	3,01	40	3,98	67	3,00	39
2,430	15	2,972	22	3,70	30	2,970	21
2,365	9	2,819	42	3,54	20	2,814	43
2,264	24	2,747	10	3,45	15	2,743	26
2,233	21	2,660	6	3,35	18	2,660	6
2,069	6	2,557	8	3,27	13	2,550	6
2,020	21	2,498	40	3,18	16	2,494	39
1,910	9	2,420	12	3,05	25	2,420	9
1,814	9	2,353	16	2,911	7	2,349	11
1,672	18	2,277	36	2,865	27	2,275	33
1,592	26	2,213	14	2,825	33	2,211	9
1,566	10	2,104	14	2,790	7	2,103	11
		2,080	16	2,747	15	2,079	11
		1,947	10	2,660	12	1,938	11
		1,902	10	2,564	7	1,900	9
		1,827	10	2,530	3	1,824	9
		1,763	10	2,420	13	1,762	11
		1,724	10	2,409	16	1,722	11
		1,694	16	2,355	5	1,693	15
		1,659	12	2,333	7	1,658	15
		1,641	10	2,320	3	1,638	6
		1,614	18	2,198	8	1,613	20
				2,139	8		
				2,076	7		
				2,023	13		
				1,982	8		
				1,889	50		
				1,827	33		
				1,771	13		
				1,739	3		
				1,687	5		
				1,623	12		
				1,615	8		
				1,569	12		

CARLO

Ecco i ri
medi da essi

CuO
FeO
MnO
MgO
SO₃
H₂O

Totale

Da questi dat

CuO +

I risultati
debba essere c
tenuto di H₂O
proprietà fisic
questo sale me
di CuSO₄·5H₂O
cato dall'anal
mineralogica
isomoforgeni c

CuSO

CuSO

Non può
risponda ad un
forzatamente
ticolare ottich
riale disponibili
l'ottenimento

Data la rela
CuSO₄, che si trov
su pellicola. Sono
niometro Philips
sono stati in seg
General Electric
perfetto esistente
bano qui studiate

(1) Debbo a
tamente ai suoi

Ecco i risultati delle due analisi, sensibilmente concordanti, ed i valori medi da essi calcolati:

	analisi 1		analisi 2		media
CuO	35,18	35,28	35,23
FeO	0,86	0,79	0,82
MnO	tr.	tr.	tr.
MgO	0,22	0,27	0,25
SO ₃	36,28	36,69	36,49
H ₂ O	27,64	27,03	27,33
Totale	100,18	100,06	100,12

Da questi dati si ricavano i seguenti rapporti molecolari:



I risultati analitici mostrano chiaramente come nel campione in esame debba essere contenuto uno (od eventualmente più) idrati del CuSO₄ a contenuto di H₂O inferiore a quello pertinente alla calcantite. Le ricerche sulle proprietà fisiche, espote precedentemente, rendono plausibile l'ipotesi che questo sale meno idrato sia il CuSO₄·3H₂O, accompagnato da piccole quantità di CuSO₄·5H₂O che spiegano l'eccesso di acqua, rispetto a tre molecole, indicato dall'analisi chimica. Secondo questa interpretazione, la composizione mineralogica del materiale studiato (a parte le piccole quantità di ioni isomorfogeni con il Cu⁺⁺) può esprimersi come segue:

CuSO ₄ ·5H ₂ O (calcantite)	14,85 %
CuSO ₄ ·3H ₂ O	85,15 %

Non può però ammettersi senza prove che la sostanza analizzata corrisponda ad una configurazione di equilibrio, ed essendo risultate d'altronde forzatamente troppo sommarie le determinazioni di costanti fisiche (in particolare ottiche e cristallografiche) che è stato possibile condurre sul materiale disponibile, è stato necessario ricorrere a metodi roentgenografici per l'ottenimento di informazioni definitive.

Data la relativa somiglianza degli spettri di polvere corrispondenti ai vari idrati del CuSO₄, che si trovano tabulati nella letteratura [6], ho rinunciato alla ripresa di debyegrammi su pellicola. Sono stati eseguiti dapprima alcuni spettri di polvere utilizzando lo spettrogonometro Philips in dotazione all'Istituto di Mineralogia di Pisa (1); i risultati conseguiti sono stati in seguito confermati ed ampliati utilizzando l'apparecchiatura XRD - 5 della General Electric attualmente in funzione nell'Istituto di Mineralogia di Firenze. L'accordo perfetto esistente fra le due serie di dati è particolarmente significativo per il minerale elbano qui studiato, che è risultato conservarsi inalterato di un intervallo in qualche mese.

(1) Debbo alla gentile ospitalità del Direttore, prof. S. Bonatti, che qui ringrazio unitamente ai suoi Assistenti, questa prima serie di registrazioni.

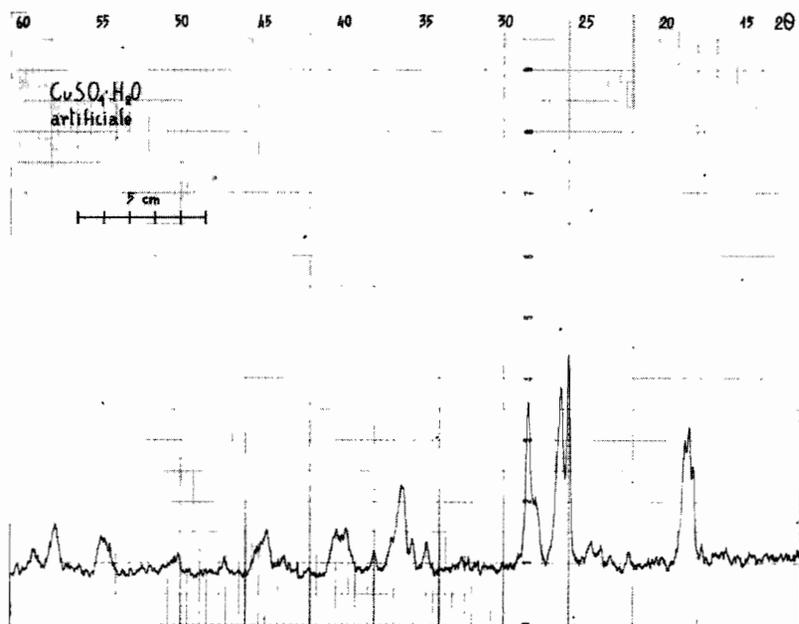


Fig. 1. - Solfato di rame monoidrato artificiale.

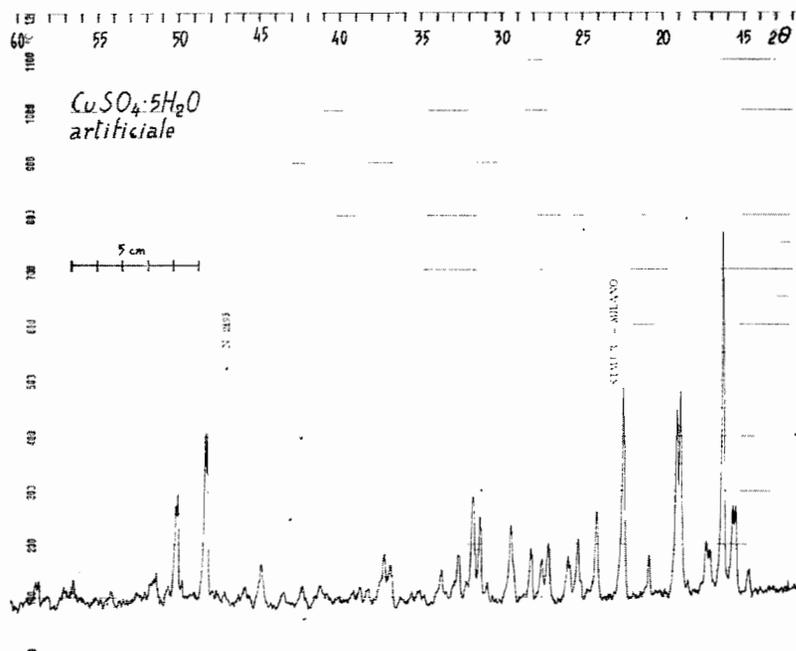


Fig. 2. - Solfato di rame pentaidrato artificiale.

Condizioni di ripresa (apparecchiatura General Electric XRD - 5): Raggi X: 40 KV, 10 mA; fenditure: 1° MR - MR - 0,05°; sensibilità: 500 c.p.s. fondo scala; costante di tempo: 3,5 secondi; velocità del contatore: 2° al minuto; velocità della carta: 30''/ora.

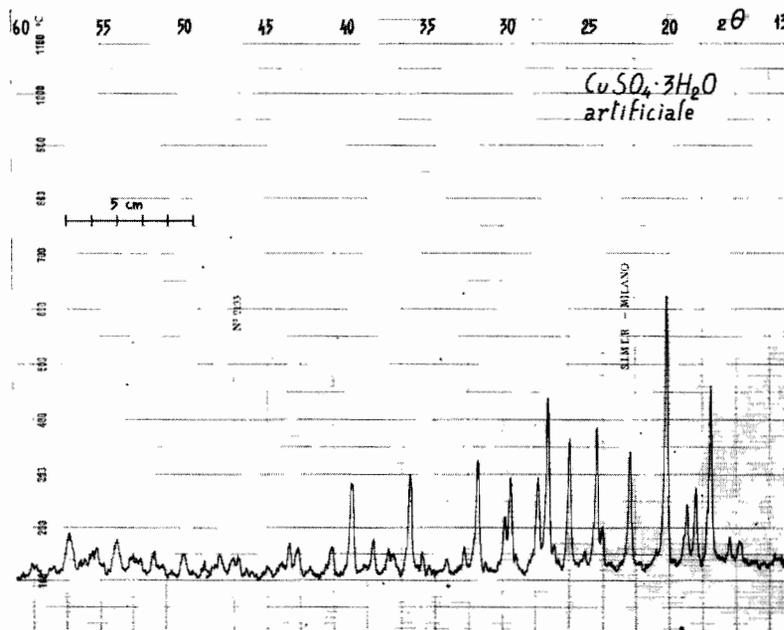


Fig. 3. - Solfato di rame triidrato artificiale.

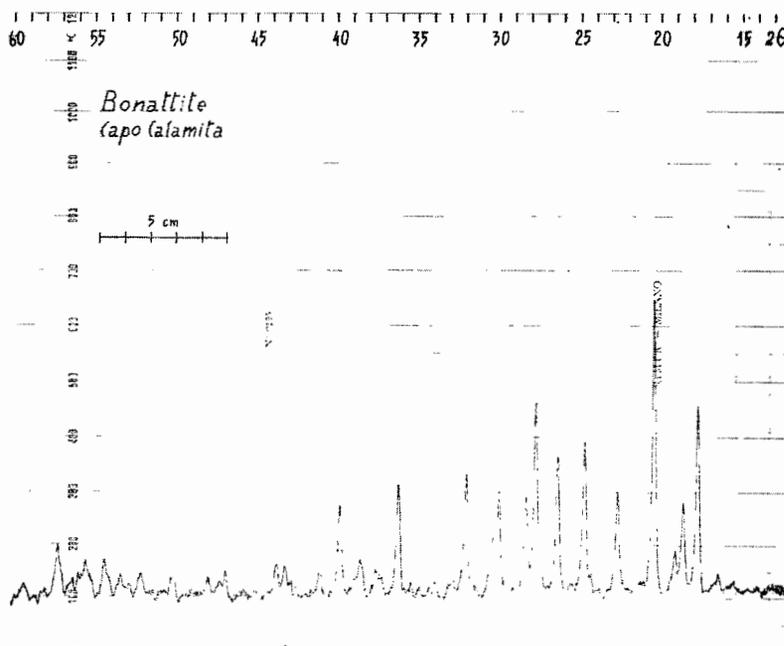


Fig. 4. - *Bonattite* di Capo Calamita.

Condizioni di ripresa (apparecchiatura General Electric XRD - 5): Raggi X: 40 KV, 10 mA; fenditure: 1° MR-MR - 0.05°; sensibilità: 500 c.p.s. fondo scala; costante di tempo: 3.5 secondi; velocità del contatore: 2° al minuto; velocità della carta: 30"/ora.

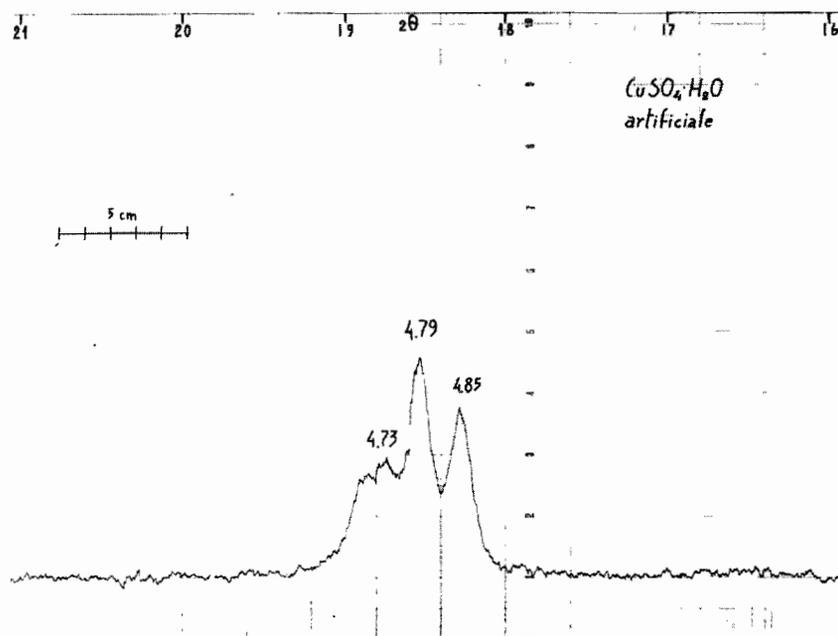


Fig. 5. - Solfato di rame monoidrato artificiale.

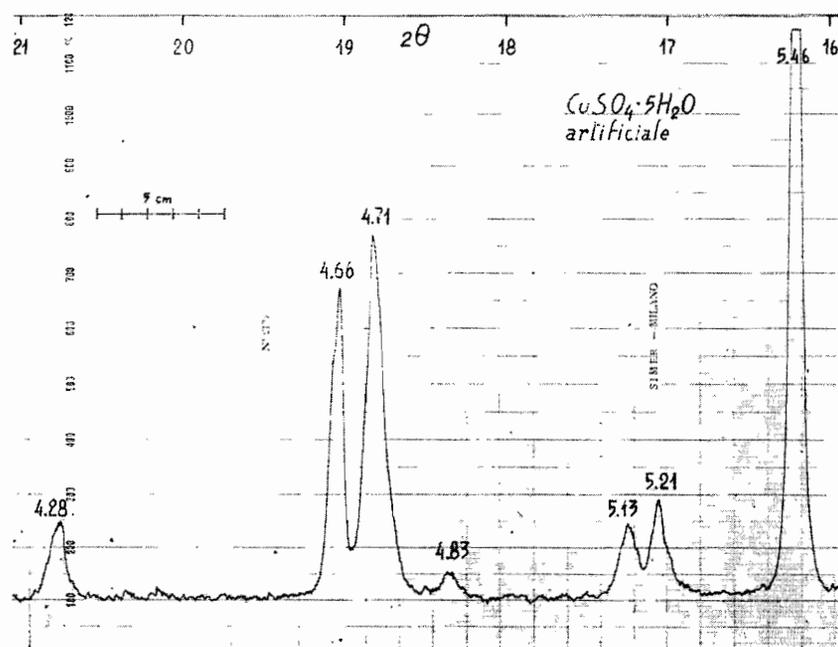


Fig. 6. - Solfato di rame pentaidrato artificiale.

Condizioni di ripresa (apparecchiatura General Electric XRD - 5): Raggi X: 40 KV, 19 mA; fenditure: $1^\circ \text{MR} - \text{MR} - 0,05^\circ$; sensibilità: 500 c.p.s. fondo scala; costante di tempo: 7,0 secondi; velocità del contatore: $0,2^\circ$ al minuto; velocità della carta $30''/\text{ora}$.

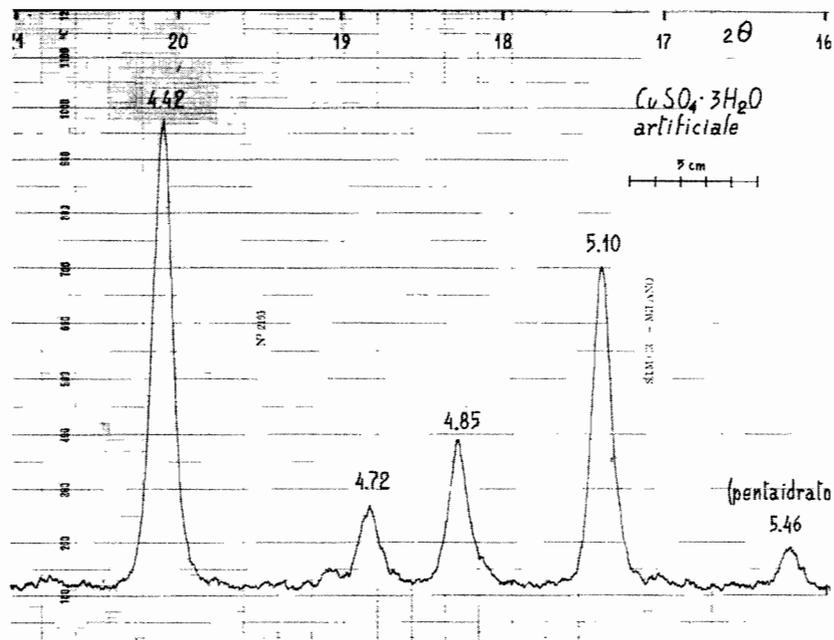


Fig. 7. - Solfato di rame triidrato artificiale.

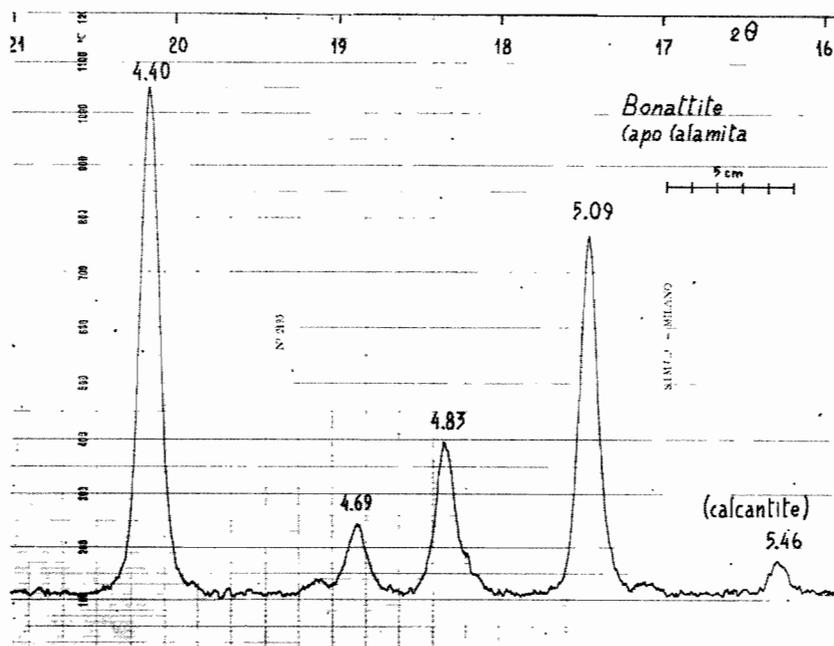


Fig. 8. - *Bonattite* di Capo Calamita.

Condizioni di ripresa (apparecchiatura General Electric XRD - 5): Raggi X: 40 KV, 10 mA; fenditure: 1° MR - MR - 0.05°; sensibilità: 500 c.p.s. fondo scala; costante di tempo: 7,0 secondi; velocità del contatore: 0,2° al minuto; velocità della carta: 30''/ora

Poiché i dati riportati nella letteratura erano stati ottenuti mediante registrazione fotografica, ho proceduto dapprima alla registrazione di una serie di spettri di polvere per i vari idrati del CuSO_4 ottenuti artificialmente, ed in particolare:

a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: prodotto p. a. della U.C.B.; frammenti di cristalli controllati al binoculare, lavati con acqua e conservati dopo macinazione in ambiente saturo di umidità ed a temperatura superiore a 10°C .

b) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: ottenuto per evaporazione di una soluzione contenente il 55 % in volume di H_2SO_4 conc.; e per disidratazione del pentaidrato in essiccatore sotto vuoto a temperatura normale.

c) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ottenuto per evaporazione a 40°C da una soluzione fortemente solforica (circa 70 % in volume di H_2SO_4); e per disidratazione del pentaidrato in stufa a 120°C .

Gli spettri di polvere delle tre sostanze hanno mostrato ottima riproducibilità, indipendentemente dall'apparecchiatura impiegata e dal modo di preparazione. Solo il pentaidrato ha dato una scarsa riproducibilità nelle intensità di alcune righe, fatto questo di spiegazione non semplice, avendo adottato precauzioni onde impedire orientazioni preferenziali sui preparati. Gli spettri vennero replicati, utilizzando la radiazione $\text{K}\alpha$ del rame filtrata, e variando per ciascuna sostanza il tipo della lastrina, la sensibilità e la velocità di rotazione del contatore Geiger. I risultati di queste misure sono riportati nelle prime tre colonne della Tabella I.

Sono stati infine eseguiti spettri di polvere del minerale elbano qui descritto. Le riprese, eseguite anch'esse ripetutamente come quelle dei vari solfati idrati di rame artificiali, hanno dato risultati pienamente concordanti fra loro, e tali da attribuire senza alcuna incertezza il materiale studiato al composto $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. In tutti gli spettrogrammi effettuati sul campione naturale, si osservano due deboli righe, a circa 5,45 e 5,75 Å. Tali deboli righe si ritrovano, con la stessa intensità, anche negli spettri di polvere eseguiti per il triidrato preparato artificialmente. Poiché tuttavia esse sono in coincidenza con forti righe del pentaidrato, non sono state prese in considerazione, anche per il fatto che sicuramente (come indica il dato dell'analisi chimica) nel materiale naturale dovevano essere presenti piccole quantità del pentaidrato medesimo.

I valori dei parametri reticolari ottenuti per il minerale di Capo Calamita sono riportati nella quarta colonna della tabella, accompagnati dalle intensità relative, e fatta esclusione per le due righe suddette, che sono state anche escluse dall'elenco relativo al triidrato artificiale.

Come si vede direttamente dall'esame dei valori di d , non sussiste alcuna incertezza diagnostica. Nelle figure 1, 2 e 3 sono riportati spettri di polvere eseguiti rispettivamente sui composti artificiali $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; questi spettri sono infine confrontati con quello dato dal minerale elbano qui descritto (fig. 4). Per una maggiore chiarezza, e per dare una idea dei limiti di sicurezza del metodo, viene riportata per ciascun spettro (figg. 5, 6 e 7) anche la zona più significativa ai fini diagnostici (da $2\theta = 16^\circ$ fino a $2\theta = 21^\circ$ per la radiazione $\text{K}\alpha$ del rame), ripresa nelle condizioni di massima risoluzione consentite dall'attrezzatura impiegata. Anche in questo caso si riporta per confronto lo spettro ripreso sulla sostanza naturale (fig. 8).

Particolari ricerche sono state dedicate alla verifica di una eventuale presenza del sale $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, che un primo confronto fra i valori ottenuti

per
non
tavi
L. I
in r
ogni
stud

rezz
plan
fra
pong
in o
mine
della

che
cant
il ca
drato
tenu
prese
riche
qual
razio
eleva
diata
cond
soluz
idrat

[1] A

[2] P

[3] E

[4] T

[5] A

[6] A

[7] J

per il materiale naturale e quelli tabulati nella letteratura aveva fatto ritenere non improbabile. Un esame critico di questi ultimi dati ha mostrato tuttavia che lo spettro di polvere eseguito da J. D. Hanawalt, H. W. Rinn ed L. K. Frevel [7] per il monoidrato, e riportato nelle schede A.S.T.M., deve in realtà riferirsi ad una miscela di monoidrato e triidrato; e pertanto manca ogni indizio per affermare la presenza del monoidrato stesso nel campione studiato.

Riassumendo, da queste ricerche mi sembra potersi affermare con sicurezza la presenza del $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ come costituente essenziale dell'esemplare descritto. Si tratta dunque di una nuova fase cristallina identificata fra i minerali di alterazione del giacimento elbano di Capo Calamita. Propongo che a questo nuovo minerale venga assegnato il nome di *bonattite*, in omaggio al prof. S. Bonatti, rappresentante della antica, gloriosa Scuola mineralogica pisana, a cui tanto devono le ricerche sui minerali e le rocce della Toscana.

Per quanto concerne la genesi in natura di questo minerale, mi sembra che essa non possa ricondursi ad un semplice «sforimento» di cristalli di calcantite preformati. La calcantite abbonda infatti nella zona in cui raccolti il campione qui studiato, e non mostra di regola che semplici tracce di disidratazione. La presenza, nel luogo di raccolta, di acque circolanti a contenuto di H_2SO_4 libero molto elevato, fa invece supporre che il triidrato rappresenti un corpo di fondo in equilibrio con acque madri fortemente solforiche. È possibile che esso non rappresenti la fase di prima deposizione, la quale potrebbe benissimo essere costituita da calcantite. Ove però l'evaporazione delle acque madri, avvenuta lentamente, avesse determinato una elevata concentrazione di H_2SO_4 a contatto con il corpo di fondo, è immediata la trasformazione di quest'ultimo nella fase corrispondente alle nuove condizioni di equilibrio. Il processo è stato da me verificato a partire da soluzioni debolmente acide, e può spingersi fino alla formazione del monoidrato.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. SCACCHI, *Dei cristalli di solfato di rame con tre proporzionali di acqua*, « Rend. R. Accademia Sci. Fis. Mat. Napoli », IX, 84 (1870).
- [2] P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, vol. II, p. 411 (1906).
- [3] E. POSNJAK-G. TUNELL, *The system cupric oxide sulphur trioxide-water*. « Am. Journ. Sci. », XVIII, 1 (1929).
- [4] T. G. THORPE-J. I. WATTS, *On the specific volume of water of crystallization*, « Journ. Chem. Soc. Trans. », XXXVII, 102 (1880).
- [5] A. N. WINCHELL, *The microscopic characters of artificial inorganic solid substances or artificial minerals*, p. 230 (1931).
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, *Alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data*. Pubbl. n. 48 B. schede nn. 2-0147, 1-0301, 3-0194, 1-0620 (1950).
- [7] J. D. HANAWALT-H. W. RINN-L. K. FREVEL, *Chemical analysis by X-ray diffraction*. « Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. », X, 457 (1938).